

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR CHARLES BARTHEL

1ère THESE

Etude Thermodynamique du Système Brome-Tétrachlorure de carbone.

2ème THESE

Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 29 AVRIL 1967 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. BARRIOL

Président

M. DODE

Invité

R. GIBERT

X. DUVAL

J. NEEL

}

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555802_0011

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR CHARLES BARTHEL

1ère THESE

Etude Thermodynamique du Système Brome-Tétrachlorure de carbone.

2ème THESE

Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 29 AVRIL 1967 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. BARRIOL

Président

M. DODE

Invité

R. GIBERT

X. DUVAL

J. NEEL

}

Examineurs

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITIE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGGHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

Professeurs

MM. URION	Chimie biologique	HEROLD	Chimie minér. indus.
DELSARTE	Analyse supérieure	SCHWARTZ B.	Exploitation minière
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Botanique
CAPELLE	Méca. Rationnelle	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie animale	BONVALET	Méca. appliquée
BARRIOL	Chimie théorique	HADNI	Physique
BIZETTE	Physique	* BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
GILBERT	Chimie physique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Méca. Rationnelle	NEEL	Chimie org. indus.
BOLFA	Minér. & crist.	BERNARD	Géologie appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Phys. appliquée	* GAY	Chimie biologique
AUBRY	Chimie minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
* MALAPRADE	Chimie	* WERNER	Botanique
DUVAL	Chimie	EYMARD	Calcul dif. & int.
FRUHLING	Physique	LEVISALLES	Chimie organique
HILLY	Géologie	Mme HERVE	M.M.P.
LE GOFF	Génie chimique	* GOSSE	Méca. physique
SUHNER	Phys. expériment.	FELDEN	Physique
CHAPON	Chimie biologique	* DAVOINE	E.N.S.M.I.M.

* Professeur titulaire à titre personnel.

Maîtres de Conférences

Mme BASTICK	Chimie M.P.C.	JACQUIN	Pédol. & chim. agr.
MM. GUDEFIN	Physique	MAINARD	Phys. M.G.P.
ROCCI	Géologie	CACHAN	Ento. appl. E.N.S.A.
VUILLAUME	Psychophysio.	MARTIN	Chimie M.P.C.
FRENTZ	Biol. animale	PAULMIER	Méca. expérimentale
HORN	Phys. propédeutique	PROTAS	Minéralogie
LAFON	Phys. (I.S.I.N.)	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	JURAIN	Géologie S.P.C.N.
AUROUZE	Géologie	N...	Proba. & statistiques
DEVIOT	Physi du solide	N...	Mécanique I.S.I.N.
FLECHON	Physique M.P.C.	N...	Mathématiques
Mle HUET *	Math. S.P.C.N.	N...	Génie chimique
MM. VIGNES	Métallurgie	N...	Mathématiques M.P.C.
BALESDENT	Thermodynam. chim.	N...	Mathématiques S.P.C.N.
BLAZY	Minéral. appl. E.N.S.G.	N...	Mathématiques appliquées
JANOT	Phys. M.P.C. (Epinal)	N...	Méca. des fluides
		N...	Physiol. animale

* en disponibilité

Secrétaire principal : C. CARON

AVANT-PROPOS

Le sujet du présent mémoire m'a été proposé par Monsieur M. DODE, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et une grande partie de mes recherches a été effectuée au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Nancy qu'il a dirigé jusqu'en 1958.

Je suis heureux d'exprimer ici à mon Maître ma reconnaissance pour la formation que j'ai reçue chez lui. Je lui dois mon initiation à la thermodynamique et à la recherche scientifique et surtout, grâce à son magnifique exemple de travail et de probité intellectuelle, l'affermissement de ma confiance en une vocation de chercheur.

J'évoque avec émotion la mémoire de Monsieur le Doyen E. URION qui m'a accueilli à l'Ecole de Brasserie en 1958.

Après m'avoir confié, pendant plusieurs années, des responsabilités au Laboratoire d'analyse industrielle, il m'a permis de revenir à la thermodynamique, discipline dont il appréciait de longue date les profondes ressources mais que les circonstances lui interdisaient de cultiver à son plein gré.

Monsieur le Doyen URION ne s'est pas contenté d'aplanir toutes les difficultés matérielles que suscitaient des travaux si peu conformes aux traditions de sa Maison ; il m'a fait profiter de cette discrète sollicitude que ses familiers seuls connaissaient bien.

Monsieur le Professeur BARRIOL, après s'être intéressé au développement de ce travail, a bien voulu accepter la présidence de mon jury ; je suis heureux de pouvoir lui en exprimer ici ma vive gratitude.

Messieurs les Professeurs R. GIBERT, X. DUVAL et J. NEEL me font l'honneur de participer à mon jury ; je les prie d'agréer l'expression de toute ma reconnaissance.

Mon souvenir va également au groupe des Camarades du Laboratoire de Chimie-Physique, aujourd'hui dispersé mais qui a marqué le devenir de chacun de nous.

A l'Ecole de Brasserie, je ne saurais oublier Monsieur P. PANTEL dont la compétence et l'amicale compréhension ont permis que je sois déchargé de responsabilités nombreuses et parfois lourdes.

Je remercie Madame Cl. BOURDIL pour sa participation technique à certains de mes travaux ; la précision que nous avons pu atteindre est due pour une bonne part à ses soins méticuleux.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les collaborateurs techniques de l'Ecole, de l'Atelier et des Secrétariats, pour leur aide, multiple et toujours aimable.

INTRODUCTION

L'étude des propriétés des solutions du brome n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux.

D'après nos recherches bibliographiques, il semble qu'aucune étude thermodynamique approfondie n'ait été entreprise sur un mélange contenant du brome.

Le fluor et le chlore étant très volatils, l'iode peu soluble dans les conditions expérimentales habituelles, nous ne sommes pas surpris de constater que les lois qui régissent les propriétés des solutions des halogènes n'ont pas encore été dégagées.

L'école de Hildebrand a étudié de nombreuses solutions de l'iode mais elle s'est placée dans des conditions très particulières ; le titre molaire de l'iode, par exemple, n'est jamais supérieur à un dixième et correspond le plus souvent à la saturation de la solution.

Que le brome n'ait pas fait l'objet d'études systématiques nous surprend peu si nous considérons sa réactivité, très gênante non seulement pour l'exécution des manipulations mais également pour le choix du deuxième constituant des systèmes.

Parmi les nombreux solvants utilisés dans l'étude de mélanges et susceptibles de jouer le rôle de deuxième constituant, rares sont ceux ne réagissant pas avec le brome et il est vraisemblable que l'on ne pourra jamais étudier avec précision qu'un nombre très réduit de systèmes.

Le mélange brome-tétrachlorure de carbone est sans doute un des systèmes les moins instables du brome. Il ne semble y avoir évolution que sous l'action combinée de l'eau, de l'oxygène et de la lumière.

Cette action est très lente ; du brome se substitue peu à peu au chlore du tétrachlorure et il apparaîtrait également des produits de substitution de l'éthane par soudure de radicaux (1, 2, 3, 4).

La lecture très attentive des éditions successives du Handbuch de Beilstein n'ajoute rien à ces indications ; aucun des articles relatifs au tétrachlorure de carbone ou à la vingtaine de ses composés de substitution à un ou deux atomes de carbone ne fait mention d'une réaction gênante pour notre étude.

L'examen de la compilation des publications sur le brome présentée par le Handbuch de Gmelin autorise la même conclusion ; le brome est pratiquement sans action sur le tétrachlorure de carbone dans les conditions ordinaires (5).

Signalons d'ailleurs dès maintenant que les contrôles que nous avons effectués conjointement aux mesures ne nous ont donné aucune raison de penser que des réactions importantes étaient à craindre.

Du point de vue thermodynamique, les travaux antérieurs à notre étude, susceptibles de fournir des informations intéressantes, sont très rares.

En 1888, le Journal de la Chemical Society de Londres fait état d'une expérience de calorimétrie de U.S. Pickering qui, à titre indicatif, tente de mesurer la chaleur de dissolution du brome dans le tétrachlorure de carbone. Le résultat numérique de cette expérience n'a plus grand intérêt mais il nous apprend que la réaction de mélange est endothermique.

Dans une publication de 1907, nous trouvons des mesures de densité de la solution à environ 10 % de brome, pour différentes températures. Bien que ces mesures montrent que le mélange s'accompagne d'une augmentation de volume, elles s'accordent très mal avec les mesures que nous avons étendues à l'ensemble du domaine des concentrations.

La présence d'impuretés dans le brome du commerce de l'époque explique sans doute ces écarts ; elle a permis en tout cas de rendre compte du désaccord très important entre des mesures modernes de la densité du brome et une série de mesures ayant fait autorité pendant une cinquantaine d'années.

En 1917, Lewis et Storch déterminent la pression partielle du brome à faible concentration (jusqu'à 2,5 %) ; ils observent un écart positif à l'idéalité. Ces déterminations illustreront la notion d'activité dans l'ouvrage de thermodynamique de Lewis et Randall.

En 1950, Spicer et Krüger se servent du mélange brome-tétrachlorure de carbone pour suivre par observation directe le fonctionnement d'une colonne à rectifier ; ils signalent l'existence d'un azéotrope.

Cette bibliographie, en définitive, montre que les propriétés thermodynamiques des solutions brome-tétrachlorure de carbone sont très mal connues.

La mesure systématique des chaleurs de mélange ne semble jamais avoir été entreprise, ni la détermination simultanée de deux isothermes de pressions qui en aurait fourni une estimation.

Nous ne trouvons donc dans les publications parues à ce jour aucune des fonctions thermodynamiques d'excès qui permettrait de rapprocher le système de l'un des types mis en évidence par les très nombreuses études de solutions binaires.

Pour combler cette lacune, nous avons entrepris les déterminations suivantes :

- 1° - Mesure des pressions partielles et des coefficients d'activité à 0°C et 20°C ;
- 2° - Mesure des chaleurs de mélange ;
- 3° - Mesure des densités des solutions.

A partir de ces mesures, nous avons calculé les fonctions d'excès ainsi que les fonctions d'excès partielles de l'enthalpie libre, de l'enthalpie, de l'entropie et du volume molaire des mélanges.

Nous avons essayé ensuite d'interpréter les résultats de ces calculs à partir des propriétés des constituants du système.

Il était intéressant d'appliquer les données réunies au cours de l'étude expérimentale de la solution à l'étude de l'équilibre d'une transformation faisant intervenir le brome ; par des mises en équilibre avec des solutions de brome dans le tétrachlorure de carbone, nous avons repris l'étude de la dissociation de l'hydrate de brome que J. Mülders avait déjà effectuée par une méthode plus directe mais au prix de grosses difficultés expérimentales.

CHAPITRE I

DETERMINATION DES PRESSIONS PARTIELLES ET DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Principe des déterminations.

Nous utilisons la méthode dynamique pour étudier l'équilibre des phases liquide et vapeur du système.

Nous entraînons par un courant de gaz inerte la vapeur en équilibre avec la solution maintenue à température constante. La détermination de la masse et de la composition des vapeurs entraînées ainsi que celle du volume du gaz porteur permet le calcul des coefficients d'activité des constituants de la solution.

Deux séries de mesures ont été effectuées ; l'une à $-0,42^{\circ}\text{C}$, l'autre à $19,90^{\circ}\text{C}$. (1)

Le dépouillement des mesures tient compte de l'état de la phase vapeur :

1) à $-0,42^{\circ}\text{C}$, la phase vapeur peut être assimilée à un mélange de gaz parfaits ; on passe directement de la composition de la phase vapeur aux pressions partielles et aux coefficients d'activité.

2) à $19,90^{\circ}\text{C}$, la phase vapeur doit être traitée comme un mélange de gaz réels. En effet, à cette température, les tensions de vapeurs sont trop importantes pour que les lois des gaz parfaits soient applicables. Le calcul des coefficients d'activité tient donc compte des fugacités.

Montage expérimental.

L'ensemble du montage (fig. 1) comprend :

- le saturateur et son bain thermostaté,
- le dispositif de condensation des vapeurs et de mesure du volume du gaz porteur,
- le groupe cryogène.

Le saturateur

C'est un tube en verre, d'environ 20 mm de diamètre disposé dans un plan horizontal et replié plusieurs fois sur lui-même ; sa longueur développée est 80 cm.

Nous le garnissons à mi-hauteur avec la solution ; l'espace resté vacant forme conduit pour le cheminement du gaz porteur.

(1) Les mesures à $-0,42^{\circ}\text{C}$ ont été effectuées avec la collaboration technique de Mme Cl. BOURDIL.

Pour que les vapeurs se mettent bien en équilibre avec la solution, le tube est divisé en deux compartiments reliés par un pont ; le compartiment d'entrée fait office de présaturateur, le compartiment de sortie assure la rectification.

De l'air sec (séchage sur acide sulfurique et tamis moléculaire à zéolithe) sert de gaz porteur dans nos expériences.

Avant d'entrer dans le saturateur, l'air passe dans un serpentin en cuivre également logé dans le bain thermostaté.

La sortie du saturateur est équipée d'une résistance chauffante afin d'éviter des condensations partielles.

Un montage analogue a déjà été décrit et utilisé en de nombreuses occasions par R. Vandoni (6).

Dispositif de condensation des vapeurs et de mesure des volumes.

Le cheminement de l'air dans le système est assuré par aspiration ; nous faisons couler lentement l'eau contenue dans des pipettes à gaz de 1 litre et de 1,5 litre se trouvant en aval du montage.

A la sortie du saturateur, l'air chargé de vapeurs traverse un piège en **U** refroidi par de l'oxygène liquide puis s'accumule dans les pipettes. Le piège peut-être facilement séparé du montage grâce à des rodages. La partie inférieure du piège présente une soufflure hémisphérique en verre mince que l'on brise pour recueillir les produits au moment du dosage.

Les pipettes à écoulement portent sur les parties étroites des tubulures d'entrée et de sortie des traits de jauge donnant une mesure au dixième de millilitre des volumes déplacés. La température est maintenue constante par des jaquettes à circulation d'eau.

Un robinet à trois voies **a**, placé entre les pièges et les pipettes, commande une entrée d'air protégée par un piège à oxygène liquide. Grâce à ce robinet, on peut refroidir le piège en **U** sans déplacer de vapeurs du saturateur.

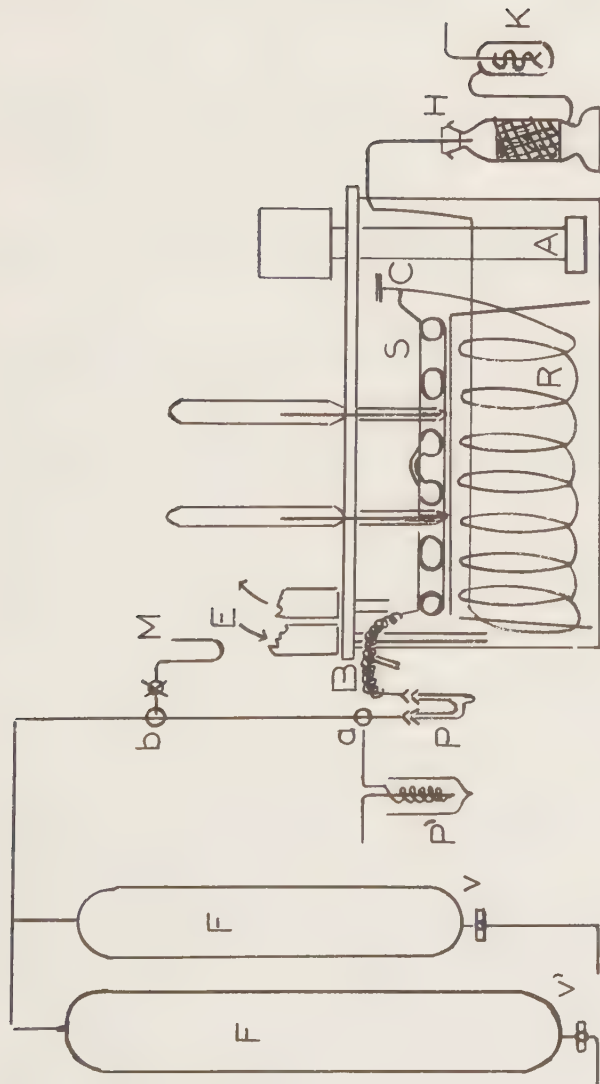
Entre ce robinet à trois voies et les pipettes à gaz se trouve un deuxième robinet **b**, également à trois voies ; il communique avec un petit manomètre à eau qui sert à la mesure des pertes de charge.

Le robinet **c**, situé entre le serpentin de cuivre et le saturateur, est lubrifié avec une graisse au téflon ; les rodages du piège en **U** ainsi que deux rodages permettant de garnir le saturateur sont gainés d'enveloppes tronconiques en téflon.

Le groupe cryogène.

Cet appareil fait circuler à grand débit du méthanol anhydre dans un serpentin immergé dans le bain du saturateur.

fig. 1



S: saturateur	M: manomètre	A: pompe de circul.
R: serpentín en cuivre	H: colonne à zéolithes	E: entrée du serpentín de refroidiss.
P: piège en U	K: laveur à ac. sulf.	B: résistance chauffante
P': piège de garde	V, V': pinces à vis	F: pipettes à gaz

La température est réglable de façon continue de -80°C à $+40^{\circ}\text{C}$. La puissance de l'appareil (1.500 Kcal/h à -50°C ; deux étages de compression, fluides Fréon 22 et Fréon 13) est suffisante pour maintenir constante à $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ près la température du bain convenablement isolé.

Des tuyaux siliconés avec isolation de caoutchouc mousse raccordent l'appareil au serpentín du bain.

Conduite des mesures

Après mise en route du thermostat, nous préparons en premier lieu la solution brome-tétrachlorure de carbone par pesée des constituants dans un erlenmeyer à bouchon rodé.

Le brome utilisé est le produit du commerce de pureté "Analyse" auquel nous avons fait subir successivement un lavage à l'eau, un séchage sur acide sulfurique concentré et une distillation.

Le tétrachlorure de carbone de pureté "Analyse" a été traité au carbonate de soude, lavé, séché et distillé. Par la suite, nous nous sommes rendus compte que des traces d'eau mal éliminées au cours de cette opération risquent d'être préjudiciables à la pureté du tétrachlorure de carbone et que le produit du commerce qualité "Analyse", s'il n'est pas stocké trop longtemps, donne des résultats satisfaisants. Pour les manipulations plus délicates décrites au chapitre VI, le tétrachlorure de carbone est soumis à des distillations répétées sous vide.

Pour transvaser le mélange dans le saturateur sans risque de volatilisation partielle, nous adaptons sur le col de l'erlenmeyer un bouchon rodé équipé d'un tube de verre recourbé plongeant faisant office de siphon et d'une tubulure latérale sur laquelle nous adaptons une poire en caoutchouc.

Ce petit appareil permet de transvaser la solution sans avoir à craindre de changement de composition.

Le saturateur étant garni, nous fermons l'entrée amont au moyen du robinet c, et la sortie B à l'aide d'un bouchon rodé ; nous raccordons en amont au serpentín échangeur et, après avoir porté l'ensemble dans le bain thermostaté, nous relierons immédiatement l'entrée du serpentín échangeur au dispositif de séchage de l'air. Après une minute d'attente environ, nous rétablissons la communication entre le serpentín et le saturateur ; comme la température du bain est inférieure à celle du laboratoire, la mise en équilibre thermique se manifeste par un appel d'air régulier que nous pouvons suivre en observant le niveau de l'acide sulfurique dans le dispositif de séchage.

La mise en température achevée, ce qui exige environ cinq heures, nous adaptons le piège en U et nous le mettons en communication avec l'atmosphère par le premier robinet à trois voies a et le piège de garde P'. Nous fermons le robinet c situé entre le saturateur et le serpentín échangeur et nous pouvons alors refroidir le piège en U avec de l'oxygène liquide sans provoquer de condensation de vapeurs, ce qui se manifesterait par des dépôts jaunes à l'entrée.

Nous interrompons la communication avec l'atmosphère lorsque le piège est à la température choisie et nous relierons celui-ci par manoeuvre du robinet à trois voies a aux pipettes à écoulement garnies d'eau jusqu'aux traits de jauge supérieurs.

A ce moment, nous notons une première fois la pression barométrique .

Pour mettre l'expérience proprement dite en route, il ne reste plus qu'à faire cheminer l'air dans le système en desserrant légèrement les pinces à vis placées sur les tuyaux de caoutchouc à la sortie des pipettes. Nous réglons ainsi facilement le débit du gaz d'entraînement ; les vitesses de passage sont de l'ordre de 1 à 2 litres par heure.

Au cours de l'expérience des cristaux jaunes en forme d'aiguilles se déposent dans le haut du piège ; pour éviter son obstruction, il peut-être nécessaire de réchauffer légèrement le haut du piège en n'en laissant que le bas dans le Dewar.

Vers la fin de l'expérience, nous notons la température des pipettes et à nouveau la pression barométrique.

Lorsque le niveau de l'eau arrive au trait de jauge inférieur des pipettes, nous arrêtons l'écoulement. Nous enlevons le piège en **U**, coiffons ses sorties de capuchons à rodage tarés avec le piège et nous le laissons revenir à la température ambiante en le déposant dans un bēcher rempli d'éther pour éviter le givrage.

Le capuchon du rodage d'entrée ayant été bloqué, il se produit alors, sous l'effet de l'air qui se dilate, un léger mouvement de va-et-vient du capuchon resté libre. Peu de temps après, nous pouvons bloquer le deuxième capuchon.

Le volume du piège étant peu important (de l'ordre de 2 ml pour les essais à - 0,42° C et 8 ml à 19,90° C), les pertes sont négligeables.

Après retour à la température ambiante, nous pesons le piège.

Nous procédons ensuite à la détermination de la masse du brome condensée. Pour cela, nous portons le piège dans un bēcher contenant un excès de solution d'iodure de potassium.

Par écrasement sur le fond du bēcher, nous brisons la soufflure, ce qui fait passer le condensat liquide dans le bēcher ; quelques coups de pissette donnés sur les entrées permettent de rincer complètement le piège avant de l'enlever.

Nous couvrons d'un verre de montre puis nous agitons de façon à assurer une bonne extraction du brome des gouttelettes de tétrachlorure dispersées dans la phase aqueuse. Il faut en effet éviter de conserver du brome libre qui fausserait le dosage à l'hyposulfite par lequel nous terminons la manipulation.

Quelques expériences à blanc sont effectuées en prévision des corrections à appliquer.

Nous mesurons aussi la perte de charge dans le saturateur en le reliant au petit manomètre à eau ouvert sur l'atmosphère. Pour des débits de gaz porteur de 1 à 2 litres par heure, la perte de charge est voisine de 3 cm d'eau.

Nous mesurons également le degré hygrométrique de l'air à l'intérieur des pipettes ; pour cela, en fin d'expérience, nous faisons remonter l'eau dans les pipettes en les reliant à la conduite d'eau de la paillasse. L'air est ainsi refoulé dans le piège en U refroidi. Après pesée, on calcule un taux de saturation d'environ 85 %.

Dépouillement des mesures.

Nous calculons en premier lieu la pression totale H_s régnant dans le saturateur en cours d'expérience, ce qui fait intervenir la moyenne des pressions barométriques ramenées à 0°C et la perte de charge.

Nous calculons ensuite le volume et le nombre de moles d'air aspirées à travers le saturateur ; interviennent ici : température et volume des pipettes à écoulement ainsi que pression barométrique finale corrigée de la perte de charge et de la tension de vapeur régnant dans les pipettes.

Il reste à calculer les quantités de brome et de tétrachlorure de carbone condensées. Le nombre de moles de brome est déterminé par le dosage à l'hypo-sulfite ; le nombre de moles de tétrachlorure est obtenu par différence entre la masse du condensat et la masse du brome. Le calcul de la masse du condensat tient compte de la poussée de l'air sur le liquide et du changement de la composition de la phase gazeuse dans le piège entre la pesée de tarage et la pesée finale.

Masses moléculaires utilisées : CCl_4 : 153,82

Br_2 : 159,82

Pour la suite des calculs, nous distinguons le cas de l'isotherme - 0,42°C de celui de l'isotherme 19,90°C.

Isotherme - 0,42°C

Les pressions saturantes du brome et du tétrachlorure de carbone sont faibles à cette température (environ 65 et 30 mm Hg) et la phase vapeur du saturateur peut-être traitée comme un mélange de gaz parfaits.

Nous calculons les pressions partielles au moyen des rapports des nombres de moles de la phase gazeuse et de la pression totale H_s :

$$[1] \quad p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot H_s$$

Si nous choisissons comme état de référence les constituants purs à la température de l'expérience, et sous la pression d'une atmosphère, les coefficients

d'activité γ_i dans le liquide sont liés aux pressions partielles par les relations :

$$[2,3] \quad p_1 = (1-x) \cdot \gamma_1 \cdot P_1^0 \quad \text{et} \quad p_2 = x \cdot \gamma_2 \cdot P_2^0$$

où x représente le titre molaire du brome dans la solution et P_1^0 et P_2^0 les pressions saturantes respectives du tétrachlorure de carbone et du brome purs.

Comme les variations des coefficients d'activité avec la concentration sont liées par la relation de Gibbs-Duhem, il suffit d'établir l'expression analytique pour l'un des coefficients d'activité pour être à même d'écrire les expressions analytiques du deuxième coefficient et des pressions partielles.

Pour cette raison, nous avons essayé d'ajuster aux valeurs expérimentales le développement proposé par Margules pour le logarithme du coefficient d'activité γ_2 .

$$\frac{\log_{10} \gamma_2}{(1-x)^2} = a + b(1-x) + c(1-x)^2$$

La valeur de la pression du brome pur utilisée dans la relation [3] pour le calcul des coefficients d'activité γ_2 est $P_2^0 = 66,11$ mm Hg, moyenne d'une série de déterminations que nous avons effectuées sur le brome pur. Cette moyenne est légèrement supérieure à la valeur 65,84 mm Hg obtenue par voie statique par J. Mülders (7).

Nous opérons ensuite selon la méthode des moindres carrés de Gauss : la condition du minimum de la somme des écarts entre valeurs expérimentales et valeurs analytiques conduit à un système d'équations dites normales qui détermine les valeurs des coefficients a , b et c du développement.

Les erreurs sur $\log_{10} \gamma_2 / (1-x)^2$ deviennent très importantes lorsque le titre en brome x est proche de 1. Pour l'ajustement du coefficient d'activité du brome, nous n'avons donc pas tenu compte des mesures faites sur les solutions les plus riches en brome.

En n'utilisant que seize mesures faites sur des solutions contenant au maximum 80 % de brome, nous obtenons l'équation :

$$[4] \quad \log_{10} \gamma_2 = (1-x)^2 \cdot [0,756898 - 0,703982(1-x) + 0,256165(1-x)^2]$$

Le tableau I reproduit toutes les données expérimentales. Nous y avons noté : m la masse du condensat, n_1 , n_2 et n_3 les nombres respectifs de moles de tétrachlorure de carbone, de brome et d'air recueillies ; H_s la pression totale dans le saturateur.

Dans le tableau I figurent encore les valeurs de $\log_{10} \gamma_2$ calculées à partir de la relation [3] et les valeurs ajustées à partir de la relation [4].

Y figurent aussi les valeurs de $\log_{10} \gamma_1$ calculées à partir de l'équation :

$$[5] \quad \log_{10} \gamma_1 = x^2 \cdot [0,213254 + 0,020876 \cdot x + 0,256165 \cdot x^2].$$

TABLEAU I
Isolième -0,42° C

n°	x	m	n ₂ • 10 ³	n ₁ • 10 ³	n ₃ • 10 ³	H _a	log γ_2		log γ_1		Press. part. Bromé		Press. part. Etéochlorure	
							mesuré rel. [3]	distillé rel. [4]	calculé rel. [5]	mesuré rel. [2]	calculée	mesurée	calculée	mesurée
1	0,0230	0,4647	0,2367	2,754	59,690	741,2	0,2908	0,2994	0,0001	0,0003	3,02	3,03	32,59	32,56
2	0,0266	0,4916	0,4943	4,632	58,602	735,7	0,2990	0,2978	0,0002	0,0053	3,50	3,51	32,47	32,85
3	0,0467	0,4974	0,5089	2,7045	60,167	746,35	0,2885	0,2895	0,0005	0,0008	6,01	5,99	31,82	31,85
4	0,0467	0,8293	0,8543	4,503	100,16	745,3	0,2912	0,2895	0,0005	0,0002	6,01	6,03	31,82	31,81
5	0,0947	0,573	0,9912	2,5928	60,038	744,95	0,2881	0,2701	0,0020	0,0025	11,66	11,61	30,32	30,36
6	0,0947	0,9246	1,6554	4,290	99,536	743,3	0,2690	0,2701	0,0020	0,0006	11,66	11,63	30,32	30,15
7	0,1915	0,6640	1,8614	2,3823	59,220	738,15	0,2331	0,2322	0,0083	0,0119	21,60	21,65	27,48	27,71
8	0,1915	1,1028	3,1025	3,9455	98,46	736,4	0,2332	0,2322	0,0093	0,0092	21,60	21,65	27,48	27,54
9	0,2902	0,7447	2,5734	2,1671	60,091	743,8	0,1908	0,1946	0,0203	0,0248	30,03	29,76	24,80	25,06
10	0,3898	0,8187	3,2227	1,9632	59,697	744,65	0,1582	0,1574	0,0396	0,0442	37,02	37,10	22,29	22,53
11	0,3898	0,8182	3,2302	1,9622	59,689	745,0	0,1583	0,1574	0,0396	0,0444	37,02	37,10	22,29	22,54
12	0,4894	0,8717	3,7513	1,5689	59,118	736,9	0,1212	0,1210	0,0862	0,0734	42,75	42,77	19,92	20,17
13	0,5891	0,9086	4,1827	1,5606	59,532	741,35	0,0866	0,0862	0,1091	0,1118	47,50	47,54	17,62	17,72
14	0,6937	0,9356	4,5637	1,3399	60,001	747,8	0,0528	0,0530	0,1689	0,1727	51,82	51,78	15,07	15,20
15	0,6937	0,9358	4,567	1,3379	59,85	746,15	0,0531	0,0530	0,1689	0,1721	51,82	51,83	15,07	15,18
16	0,7955	0,6329	3,258	0,7290	39,743	742,25	0,0218	0,0261	0,2481	0,2589	55,85	55,30	12,07	12,37
17	0,7955	0,9556	4,945	1,1388	59,62	741,95	0,0261	0,0260	0,2481	0,2756	55,85	55,84	12,07	12,86
18	0,7960	0,6175	3,180	0,7101	39,850	745,95	0,0131	0,0260	0,2485	0,2504	55,86	54,23	12,06	12,11
19	0,7960	0,6272	3,255	0,6950	39,826	745,55	0,0226	0,0260	0,2485	0,2405	55,86	55,44	12,06	11,84
20	0,8470	0,6345	3,397	0,5923	39,742	742,75	0,0130	0,0153	0,2975	0,2970	58,01	57,69	10,12	10,11
21	0,8470	0,6360	3,404	0,5978	39,604	741,1	0,0142	0,0153	0,2975	0,2991	58,01	57,85	10,12	10,16
22	0,8986	0,9668	5,379	0,6956	59,67	742,9	0,0087	0,0071	0,3543	0,3649	60,38	60,60	7,65	7,84
23	0,8986	0,6525	3,489	0,4407	39,827	741,7	-0,0019	0,0071	0,3543	0,3441	60,38	59,14	7,65	7,47
24	0,9499	0,6313	3,687	0,2733	39,821	744,2	-0,0010	0,0018	0,4189	0,4442	63,06	62,65	4,38	4,64
25	0,9499	0,6327	3,704	0,2648	39,757	743,15	0,0010	0,0018	0,4189	0,4305	63,06	62,55	4,38	4,50

$t = -0,42^{\circ}\text{C}$

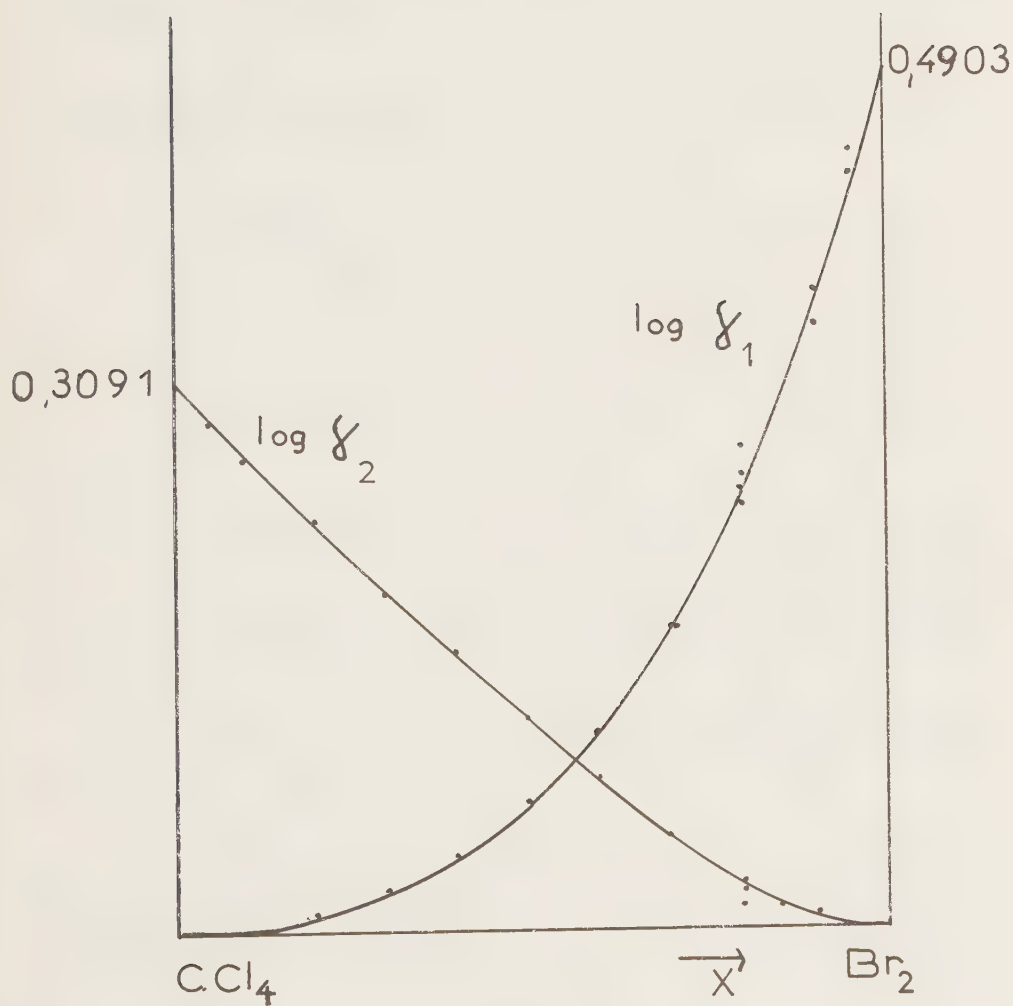


fig.2

Pressions de vapeur

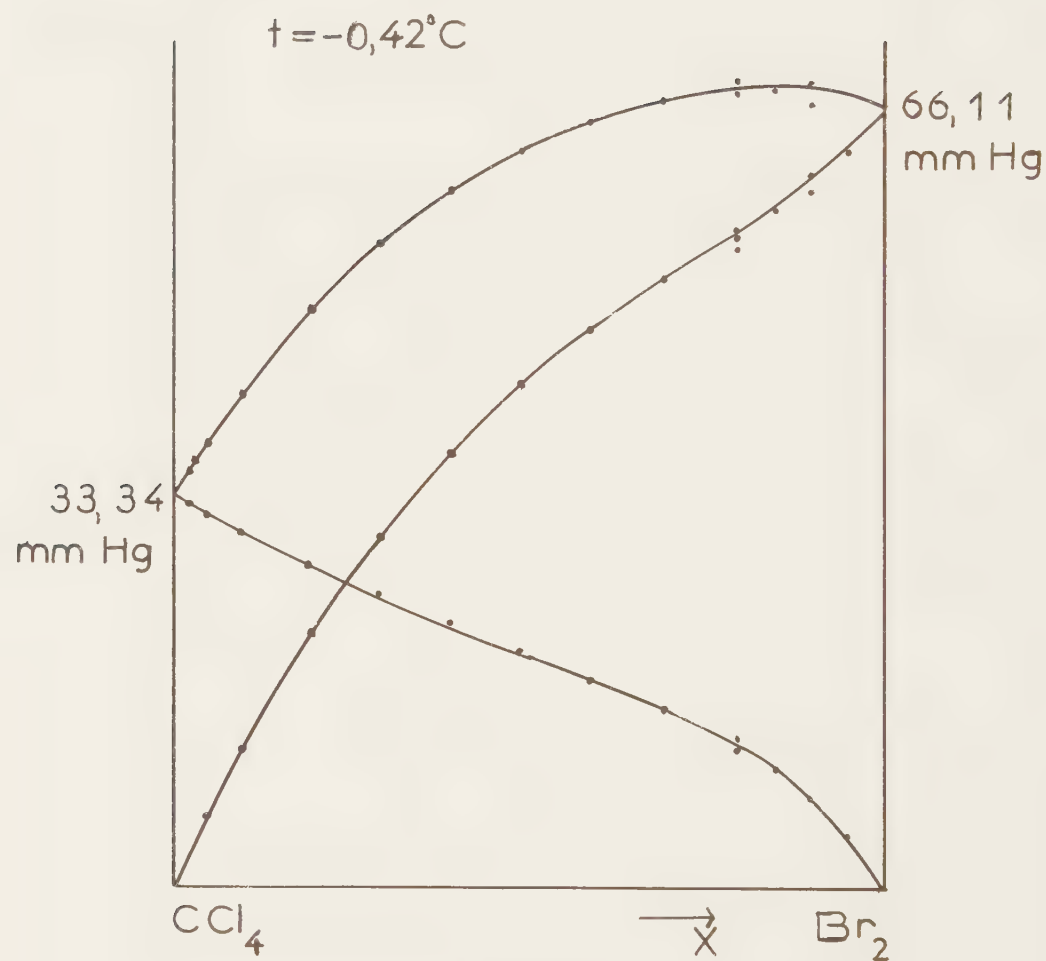


fig.3

Cette équation est obtenue en appliquant la relation de Gibbs-Duhem à l'expression [4].

Nous trouvons également dans le tableau I les valeurs expérimentales de $\log_{10} \gamma_1$, déterminées au moyen de la relation [2] en prenant pour P_1^0 la moyenne de nos déterminations : 33,34 mm Hg ; d'après les mesures statiques de Nitta et Seki (8) $\bar{P}_1^0 = 33,05$ mm Hg.

L'écart absolu moyen des $\log_{10} \gamma_1$ ajustés et mesurés est égal à $0,23 \cdot 10^{-2}$ dans le cas du brome et à $0,56 \cdot 10^{-2}$ pour le tétrachlorure de carbone, ce qui correspond à des erreurs relatives moyennes de $0,5 \cdot 10^{-2}$ sur γ_2 et de $1,3 \cdot 10^{-2}$ sur γ_1 .

L'écart relatif moyen des pressions partielles ajustées et mesurées est de $0,5 \cdot 10^{-2}$ pour le brome et de $1,6 \cdot 10^{-2}$ pour le tétrachlorure de carbone.

La fig. 2 reproduit les logarithmes des coefficients d'activité mesurés ainsi que les valeurs ajustées ou calculées (courbes trait plein).

La fig. 3 présente les pressions partielles et la pression totale mesurées ainsi que leurs valeurs calculées (courbes trait plein).

Isotherme + 19,90°C

Les valeurs des pressions à cette température sont trop élevées (brome $P^0 = 175$ mm Hg ; tétrachlorure $P^0 = 90$ mm Hg) pour que l'on puisse traiter le mélange des vapeurs comme un mélange de gaz parfaits.

Faute de données sur l'état gazeux réel du mélange air-tétrachlorure-brome, nous étudions d'abord les mélanges gazeux binaires air-tétrachlorure de carbone et air-brome, puis nous associons ces deux binaires pour constituer le ternaire.

Les titres molaires du tétrachlorure de carbone, du brome et de l'air dans le mélange gazeux sont représentés respectivement par x_1' , x_2' , et x_3' .

Mélange air-tétrachlorure de carbone

Nous admettons qu'il y a interaction entre les molécules de tétrachlorure de carbone ; de plus, l'air est traité comme un gaz parfait sans action sur les molécules de tétrachlorure de carbone. Ce mélange doit obéir approximativement à l'équation d'état :

$$[6] \quad \frac{H_1^0 \cdot V}{nRT} = 1 + \frac{n}{V} \cdot B_{11} \cdot x_1'^2$$

où H_1^0 représente la pression totale, n la somme $n_1 + n_2$ des nombres de moles de tétrachlorure et d'air se trouvant dans le volume V et B_{11} le deuxième coefficient du viriel du tétrachlorure de carbone gazeux pur à la température T .

Pour la vapeur saturante pure, nous aurons donc :

$$[7] \quad \frac{P_1^o \cdot V}{n_1 R T} = 1 + \frac{n_1}{V} \cdot B_{11}$$

La combinaison des relations [6] et [7] permet de calculer la valeur de la pression saturante P_1^o à partir de la composition du mélange air-tétrachlorure de carbone en équilibre avec le liquide pur.

$$[8] \quad P_1^o = \frac{n_1}{n} \cdot H_1^o \cdot \frac{1 + \frac{n_1}{V} \cdot B_{11}}{1 + \frac{n}{V} \cdot B_{11} \cdot x_1'^2}$$

$$[8] \quad P_1^o = x_1' \cdot H_1^o \cdot \frac{1 + \frac{n}{V} \cdot B_{11} \cdot x_1'}{1 + \frac{n}{V} \cdot B_{11} \cdot x_1'^2}$$

Dans cette expression, on remplace $\frac{V}{n}$ par son approximation au second ordre :

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{R_1^o} + B_{11} \cdot x_1'^2$$

Le coefficient B_{11} a été mesuré expérimentalement par Francis et Mc Glashan (9) en fonction de la température.

Pour $t = 19,90^\circ\text{C}$, $B_{11} = -1754 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

D'après l'équation des états correspondants de Guggenheim (9), nous trouvons $B_{11} = -1675 \text{ cm}^3/\text{mole}$ avec $T^c = 556,3^\circ\text{K}$ et $V^c = 275,9 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

En utilisant $B_{11} = -1754$ dans la relation [8], la moyenne de six mesures nous donne $P = 90,88 \text{ mm Hg}$ alors que la relation d'Antoine (10) fournit $P_1^o = 90,72 \text{ mm Hg}$.

L'accord des déterminations faites par entraînement avec celles obtenues par la méthode statique est suffisamment bon pour justifier les hypothèses faites sur les propriétés du mélange gazeux.

Si nous traitons la phase vapeur comme un mélange de gaz parfaits, nous trouverions $P_1^o = 91,59 \text{ mm Hg}$.

Avec les données expérimentales, nous calculons une pression idéale :

$$P_1^+ = n \cdot \frac{RT}{v} = 91,69 \text{ mm Hg}.$$

Pour la fugacité :

$$\ln_e f_1^0 = \ln_e p_1^+ + 2 \cdot \frac{B_{11}}{V} \cdot n$$

nous trouvons : $f_1^0 = 90,09 \text{ mm Hg}$.

Mélange air-brome

Nous faisons les mêmes hypothèses que celles faites pour le mélange précédent.

Le deuxième coefficient du viriel B_{22} ne semble pas avoir été mesuré directement mais on connaît (11, 12) les constantes critiques $T^c = 584,2^\circ \text{K}$, $V^c = 135,4 \text{ cm}^3/\text{mole}$ et $P^c = 102 \text{ atm}$.

D'après l'équation des états correspondants, à $19,90^\circ \text{C}$, $B_{22} = -937,1 \text{ cm}^3/\text{mole}$. D'après l'équation de D. Berthelot, $B_{22} = -788 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

Avec $B_{22} = -937 \text{ cm}^3/\text{mole}$, la moyenne de cinq mesures nous donne $P_2^0 = 173,95 \text{ mm Hg}$; en utilisant la relation de J. Mulders et celles mentionnées par Moelwyn-Hughes (7, 13) nous calculons la valeur moyenne $P_2^0 = 173,77 \text{ mm Hg}$ à $19,90^\circ \text{C}$.

Si nous traitons la phase vapeur comme un mélange de gaz parfaits, nous trouverions $P_2^0 = 175,15 \text{ mm Hg}$.

Avec les données expérimentales, nous calculons une pression idéale $P_2^+ = 175,55 \text{ mm Hg}$ et une fugacité $f_2^0 = 172,42 \text{ mm Hg}$.

Mélange air-tétrachlorure de carbone-brome.

Les mesures précédentes justifient suffisamment l'hypothèse de l'interaction négligeable entre l'air d'une part et le tétrachlorure de carbone et le brome d'autre part.

Nous conservons donc cette hypothèse pour le mélange ternaire en tenant compte toutefois d'une interaction tétrachlorure-brome caractérisée par le coefficient mixte B_{12} .

Nous utilisons la relation déjà mentionnée de Guggenheim ; nous aurons, comme pour un corps pur :

$$\frac{B_{12}}{C_{12}^c} = \Phi \left(\frac{T}{T_{12}^c} \right)$$

$$\text{où } (V_{12}^c)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} [(V_{11}^c)^{\frac{1}{3}} + (V_{22}^c)^{\frac{1}{3}}] \text{ et } T_{12}^c = (T_{11}^c \cdot T_{22}^c)^{\frac{1}{2}}$$

Avec les données critiques utilisées plus haut, nous trouvons
 $B_{12} = -1279 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

Dans le cadre des hypothèses faites, l'équation d'état du mélange ternaire s'écrit :

$$\frac{H_s \cdot V}{n R T} = 1 + \frac{n}{V} \cdot [B_{11} x_1'^2 + 2B_{12} x_1' \cdot x_2' + B_{22} x_2'^2]$$

et la fugacité du constituant i dans le mélange devient :

$$[9] \quad \ln_e f_i = \ln_e x_i' \cdot \frac{R T}{\frac{R T}{H_s} + B} + 2 \cdot \frac{B_{i1} \cdot x_1' + B_{i2} \cdot x_2'}{\frac{R T}{H_s} + B}$$

$$\text{où } B = B_{11} x_1'^2 + 2B_{12} x_1' \cdot x_2' + B_{22} x_2'^2$$

En prenant comme état de référence la vapeur du constituant i pur, sous la pression saturante à la température des mesures, nous trouvons pour le coefficient d'activité γ_i du constituant i dans la solution binaire en équilibre à la température T et sous la pression d'une atmosphère :

$$[10] \quad \ln_e x_i \cdot \gamma_i = \ln_e f_i - \ln_e f_i^o + \Delta_i$$

$$\text{où le terme } \Delta_i = [v_i^e \cdot (H^o - H_s) - v_i^o \cdot (H_s - P_i^o)] \cdot \frac{1}{R T}$$

tient compte du volume de la phase condensée :

v_i^e : volume molaire partiel d'excès du constituant i

v_i^o : volume molaire du constituant i liquide pur

H^o : pression de référence égale à une atmosphère

H_s : pression totale dans le saturateur

P_i^o : pression saturante du constituant i pur à T° K.

Au chapitre III seront étudiés les volumes des mélanges liquides. Nous y constaterons que le terme en v_i^e de Δ_i est peu important ; en revanche, le terme en v_i^o intervient dans les coefficients d'activité pour environ 0,7 millièrne de leur valeur dans le cas du brôme et 1,5 millièrne dans celui du tétrachlorure.

Le tableau II reproduit les données expérimentales nécessaires au calcul.

Nous y trouvons :

x : titre molaire de la solution

m : masse du condensat

n_1, n_2 et n_3 : nombres respectifs de moles de tétrachlorure, de brome et d'air recueillies

x'_1 et x'_2 : titres molaires du tétrachlorure et du brome dans la phase gazeuse

H_s : pression totale dans le saturateur

V/n : volume molaire de la phase gazeux à la température de 19,90°C et sous la pression H_s

p_1^+ et p_2^+ : pressions idéales du tétrachlorure et du brome dans la phase gazeuse

f_1 et f_2 : fugacités du tétrachlorure et du brome (relation [9])

Δ_1 et Δ_2 : termes correctifs relatifs à la phase condensée

χ_1 et γ_2 : coefficients d'activité du tétrachlorure de carbone et du brome (relation [10])

G^e : enthalpie libre d'excès de la solution, étudiée au chapitre V.

Au moyen de ces résultats expérimentaux, nous essayons maintenant d'ajuster un polynôme, non plus à la fonction $y = \log_{10} \gamma_2 / (1-x)^2$, mais à $y = \log_{10} \gamma_2$ directement.

Nous trouvons ainsi :

$$[11] \quad \log_{10} \gamma_2 = (1-x)^2 \cdot [0,664202 - 0,632796 (1-x) + 0,241974 (1-x)^2]$$

et après utilisation de la relation de Gibbs-Duhem :

$$[12] \quad \log_{10} \gamma_1 = x^2 \cdot [0,198955 - 0,012468 x + 0,241974 \cdot x^2]$$

Le tableau III reproduit les valeurs observées et ajustées relatives au brome et les valeurs observées et calculées relatives au tétrachlorure de carbone.

L'écart absolu moyen des valeurs $\log \gamma_i$ ajustées et mesurées est égal à $1,0 \cdot 10^{-3}$ dans le cas du brome et $3,3 \cdot 10^{-3}$ pour le tétrachlorure, ce qui correspond à des erreurs relatives moyennes de $2,2 \cdot 10^{-3}$ sur γ_2 et de $7,8 \cdot 10^{-3}$ sur γ_1 .

La fig. 4 reproduit les logarithmes des coefficients d'activité mesurés (points expérimentaux) et les courbes ajustée du brome et calculée du tétrachlorure.

La fig. 5 présente les valeurs des fugacités calculées (points expérimentaux) et les courbes des fugacités obtenues au moyen des expressions analytiques des coefficients d'activité ; pour l'analogie avec les courbes des pressions, nous avons également tracé la courbe "somme des fugacités".

Pente des droites de Henry

Si nous examinons le tracé des courbes de la pression partielle et de la fugacité du brome à faible concentration (fig. 3 et 5), nous constatons que la pente de ces courbes garde une valeur finie lorsque le titre molaire x tend vers zéro.

TABLEAU II
Isotherme + 19,90°C

x	m	$n_1 \cdot 10^3$	$n_2 \cdot 10^3$	$n_3 \cdot 10^3$	x_1'	x_2'	H_s	V/n	P_1^+	P_2^+	f_1	f_2	$\frac{-\Delta_1 \cdot 10^4}{2,3026}$	$\frac{-\Delta_2 \cdot 10^4}{2,3026}$	$\log \chi_1$	$\log \chi_2$	G°
0,1806	1,3992	5,4056	3,5512	41,880	0,10635	0,06985	729,75	25,000	77,74	51,06	76,05	50,25	1,46	0,68	0,0114	0,2071	62,7
0,1969	1,4183	5,2567	3,8150	41,191	0,10458	0,07590	722,0	25,268	75,64	54,90	73,98	54,02	1,45	0,66	0,0082	0,2009	61,9
0,2872	1,5865	4,8675	5,2420	42,093	0,09324	0,10042	743,8	24,523	69,49	74,84	67,86	73,55	1,50	0,69	0,0224	0,1711	87,3
0,3882	1,7202	4,4103	6,6857	41,924	0,08318	0,12610	741,0	24,610	61,77	93,64	60,25	91,95	1,49	0,69	0,0371	0,1372	101,9
0,5006	1,9129	3,9367	8,1802	42,384	0,07223	0,15009	743,3	24,530	53,82	117,94	52,44	109,72	1,49	0,69	0,0650	0,1035	113,0
0,5282	1,9348	3,7827	8,4654	41,905	0,06985	0,15632	733,7	24,850	51,37	114,97	50,06	112,81	1,47	0,68	0,0695	0,0923	109,3
0,6818	2,0400	3,0153	9,8623	42,226	0,05472	0,17898	746,85	24,411	40,97	134,00	39,89	131,42	1,50	0,70	0,1420	0,0477	104,2
0,8057	2,1260	2,2413	11,1453	41,159	0,04109	0,20433	729,55	249,88	30,05	149,45	29,26	146,56	1,46	0,68	0,2217	0,0226	82,1
0,9041	2,1385	1,3440	12,0871	41,436	0,02450	0,22030	732,3	24,897	17,98	161,72	17,52	158,66	1,47	0,68	0,3055	0,0070	47,7

TABLEAU III
Isotherme + 19,90° C

x	log γ_2		log γ_1	
	observé rel. [10]	ajusté rel. [11]	observé rel. [10]	calculé rel. [12]
0,1806	0,2071	0,2069	0,0114	0,0067
0,1969	0,2009	0,2013	0,0082	0,0080
0,2872	0,1711	0,1708	0,0224	0,0178
0,3882	0,1372	0,1376	0,0371	0,0347
0,5006	0,1035	0,1019	0,0650	0,0635
0,5282	0,0923	0,0934	0,0695	0,0725
0,6818	0,0477	0,0494	0,1420	0,1408
0,8057	0,0226	0,0208	0,2217	0,2246
0,9041	0,0070	0,0056	0,3055	0,3151

Diagramme des $\log \gamma_i$

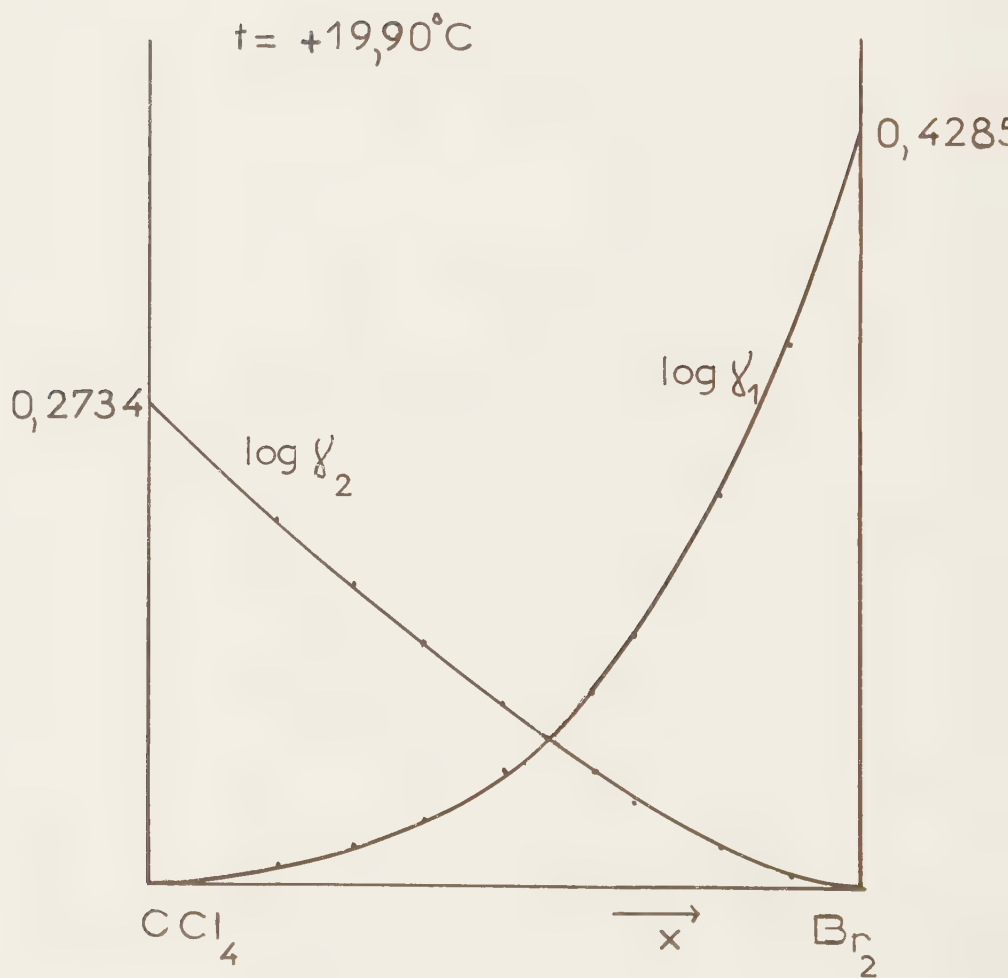


fig. 4

fugacités

$t = +19,90^{\circ}\text{C}$

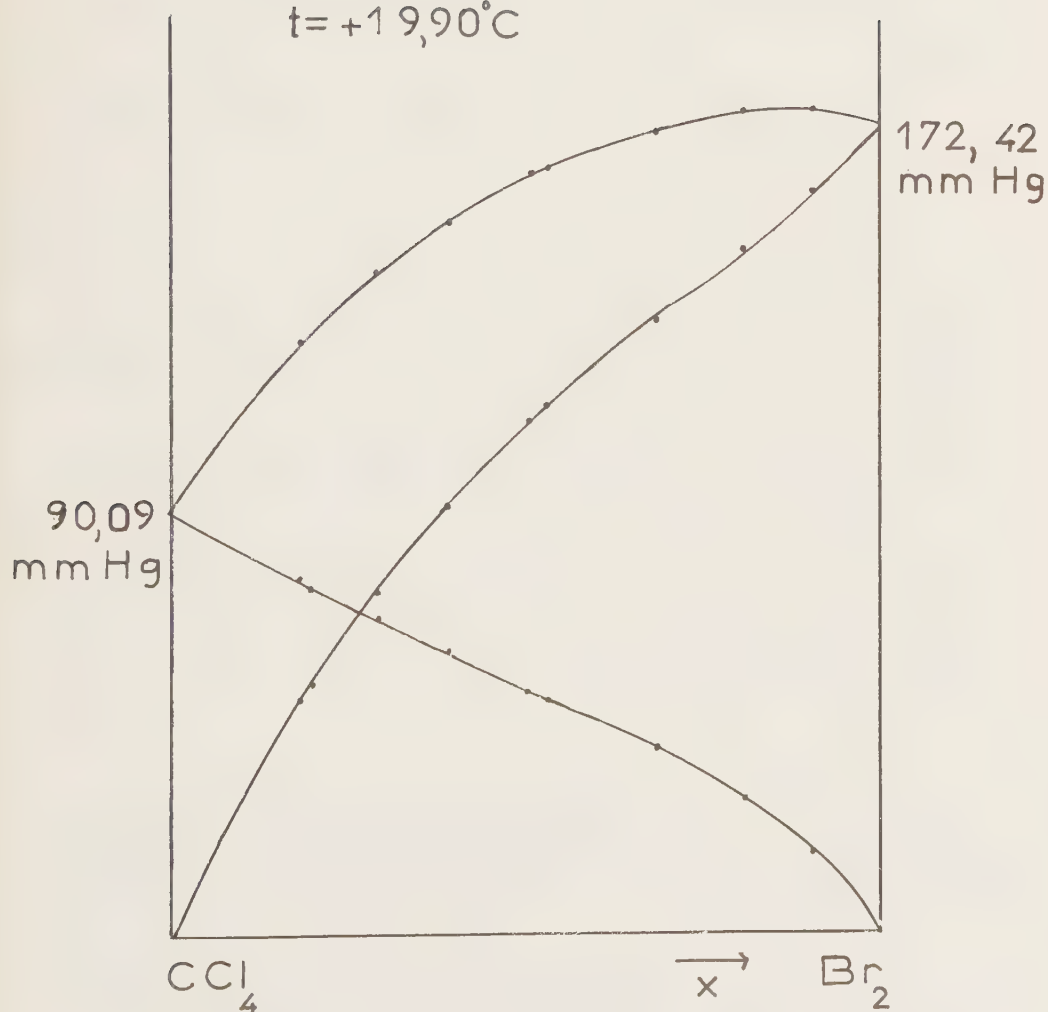


fig. 5

Un calcul facile permet de montrer que cette pente tendrait vers l'infini si, dans une très forte proportion, les molécules du brome pur liquide étaient associées, par exemple en molécules Br_4 .

Dans nos diagrammes, la pente limite, c'est-à-dire celle des droites de Henry, semble finie.

A titre de contrôle, nous avons toutefois effectué, à 0°C , des mesures de pressions partielles à forte dilution en nous servant de brome marqué au brome 82.

Avant de décrire ces manipulations, nous donnons quelques indications sur le brome radioactif pour montrer qu'aucun phénomène de radiolyse du tétrachlorure de carbone par le brome n'est à craindre.

Le brome naturel est constitué de deux isotopes, le brome 79 et le brome 81.

Par capture de neutrons (Pile de Saclay), il se forme d'une part le brome 80, d'autre part le brome 82, tous deux radio-actifs.

Le radio-brome 82 a une demi-durée de vie de 34 heures. Il se transforme en krypton 82 en émettant un rayonnement bêta mou, de faible énergie et il est sans action sur le tétrachlorure de carbone (4).

Le radio-brome 80 (demi-durée de vie 4,4 heures) émet un rayonnement gamma en libérant une très grande quantité d'énergie (0,087 MeV) ce qui favorise les réactions du tétrachlorure de carbone (4,14).

La différence des demi-durées de vie des isotopes 82 et 80 conduit cependant à un épuisement rapide du brome 80 dans le brome irradié. Compte tenu des délais d'acheminement, de la Pile de Saclay au lieu d'utilisation, l'effet de radiolyse est peu probable. Nous avons d'ailleurs vérifié la loi de décroissance du rayonnement sur des échantillons avant utilisation ; elle correspondait bien à la demi-durée de vie de l'isotope 82.

Technique des mesures au moyen du brome 82

Le dispositif d'entraînement des vapeurs est conservé ; le piège en **U** est remplacé par un manchon cylindrique en verre qui peut-être glissé sur l'élément d'un compteur de Geiger (fig. 6) et dont la paroi intérieure a été amincie par attaque à l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que son épaisseur soit inférieure à un dixième de millimètre.

Le brome servant à la préparation des mélanges est constitué de brome pur ordinaire auquel nous ajoutons une quantité déterminée de brome marqué (intensité initiale : 10 à 12 millicuries). Pour établir la correspondance entre les intensités du rayonnement mesuré au compteur et les quantités de brome condensées, il suffit de déterminer sur des parties aliquotes de solution le rapport entre les nombres d'impulsions enregistrés au compteur et la masse de brome totale obtenue par dosage, après dilution appropriée.

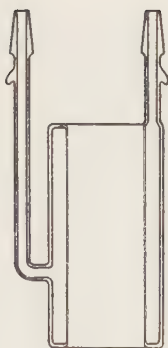


Fig. 6

Pour mesurer le rayonnement dans de bonnes conditions nous diluons toujours la petite quantité de substance condensée dans le manchon jusqu'à un volume déterminé ; ceci permet de tirer profit au maximum de la sensibilité de la cellule.

Les calculs sont les mêmes que ceux de la méthode habituelle ; lorsque le rayonnement n'est pas très intense, il est nécessaire de tenir compte du mouvement propre du compteur (dans nos essais au compteur CEA en provenance de Châtillon, une quinzaine d'impulsions par minute) ainsi que de la variation de l'intensité du radio-brome au cours d'expériences de longue durée.

Nous obtenons ainsi les valeurs suivantes :

$x \cdot 10^3$:	22,0	9,57	4,79	1,582	0,936	0,762
P_2 mm Hg :	2,86	1,26	0,585	0,200	0,120	0,094
P_2 / x :	130	132	122	126	128	123

Nous voyons que le rapport P_2 / x ne tend ni vers l'infini (cas des associations) ni vers zéro (cas des dissociations).

Par cette expérience, l'hypothèse d'une forte association des molécules dans le brome pur se trouve exclue ; rien ne s'oppose jusqu'ici, cependant, à la possibilité d'une association partielle.

La solubilité du gaz porteur dans les solutions étudiées.

L'étude des équilibres solution-vapeur par la méthode dynamique présente, sur la méthode dite par distillation, l'avantage de permettre des mesures à des températures assez basses.

La présence du gaz porteur n'est cependant pas sans inconvénient ; certaines solutions, en effet, dissolvent le gaz porteur en quantité suffisamment importante pour modifier l'équilibre à étudier.

Les solubilités de l'oxygène et de l'azote dans le tétrachlorure de carbone en fonction de la pression sont connues (15). Les titres molaires respectifs de l'oxygène et de l'azote dans le tétrachlorure de carbone en équilibre avec l'air sous pression atmosphérique et à la température ordinaire sont :

$$x_{O_2} = 2,4.10^{-4} \quad \text{et} \quad x_{N_2} = 4,8.10^{-4}$$

Ces titres ne varient pratiquement pas avec la température.

La solubilité de l'oxygène et de l'azote dans le brome ne semble pas avoir été étudiée. Nous avons trouvé néanmoins quelques mesures de la solubilité de l'oxygène dans le chlore liquide à 25° C ; d'après ces mesures (16), le titre molaire de l'oxygène dans le chlore liquide en équilibre avec de l'air dont la pression partielle au-dessus de la solution est une atmosphère, est égal à 3.10^{-4} . Il n'y a pas de raison de penser que les solubilités de l'oxygène et de l'azote dans le brome ne sont pas du même ordre.

L'application de la loi de Raoult aux solutions saturées d'air montre que les erreurs que nous commettons en négligeant ces solubilités sont inférieures aux écarts entre l'ajustement analytique et les valeurs expérimentales.

Conclusion

L'écart à l'idéalité des solutions brome-tétrachlorure de carbone est très net.

D'après l'ensemble des observations, il est très probable cependant que le brome et le tétrachlorure de carbone se trouvent essentiellement sous la forme moléculaire simple dans la solution.

Les coefficients d'activité respectifs du tétrachlorure de carbone et du brome en solution infiniment diluée sont :

$$\text{à } -0,42^\circ \text{C} : \gamma_1^\infty = 3,092 \quad \text{et} \quad \gamma_2^\infty = 2,037$$

$$\text{à } 19,90^\circ \text{C} : \gamma_1^\infty = 2,682 \quad \text{et} \quad \gamma_2^\infty = 1,877$$

L'écart à l'idéalité est positif pour toutes les compositions mais diminue lorsque la température s'élève. Il est assez important pour que la pression totale des vapeurs à l'équilibre à température constante passe par un maximum malgré la forte différence des pressions des constituants purs.

Conformément à la règle de Konovalov qui associe à un extremum de la pression totale des compositions identiques des phases liquide et vapeur, nous observons un azéotrope dans le cas de chaque isotherme.

Ces azéotropes, du type positif, ont la composition suivante, calculée

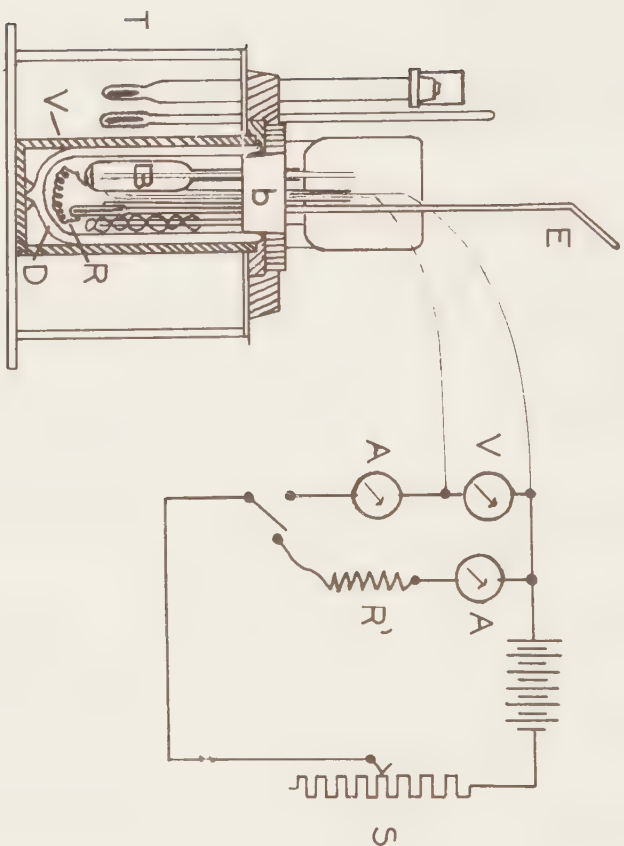
à partir des activités ajustées :

$$t = -0,42^{\circ}\text{C} \quad x_{az} = 0,859 \quad t = 19,90^{\circ}\text{C} \quad x_{az} = 0,878$$

Les données expérimentales sont en accord avec ces résultats. (tableaux I et II). Au cours d'expériences antérieures (17), effectuées à 0°C , nous avons trouvé $x_{az} = 0,857$.

D'autres conséquences des propriétés mises en évidence dans ce premier chapitre seront examinées aux chapitre IV et V.

fig. 7



T : thermostat
C : vase de cuivre
D : Dewar 500 ml

b: bouchon réflon
B: ballon avec piston
R: résistance chauffante

E: thermomètre Roberteau
R': deuxième résistance
S: rhéostat

CHAPITRE II

DETERMINATION DES ENTHALPIES DE MELANGE

Principe des déterminations.

Nous déterminons les enthalpies de mélange par des expériences de calorimétrie adiabatique.

Nous mesurons les variations de température que provoquent d'une part l'interaction des constituants, d'autre part le passage d'un courant électrique dans une résistance immergée dans le mélange.

Le rapport des effets thermiques dus à l'opération de mélange et au passage du courant est égal au rapport des deux variations de température.

Montage expérimental.

L'ensemble de l'appareillage réalisé (fig. 7) comprend deux parties : l'une est le calorimètre proprement dit dans lequel s'effectue le mélange et l'autre le montage électrique qui fournit le courant et assure la mesure de l'énergie électrique débitée dans le calorimètre.

Le montage calorimétrique comporte :

- un thermostat, réglé à $22,85^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾ au 1/30 de degré et équipé d'une circulation d'eau froide ;
- un vase cylindrique en cuivre, diamètre 86 mm, épaisseur des parois 6 mm ; ce vase est placé au centre du thermostat et son ouverture affleure la surface libre du bain ;
- un vase Dewar de 500 ml ; celui-ci entre à frottement doux dans le vase de cuivre ; il est obturé par un bouchon de téflon ajusté et percé de quatre ouvertures coniques dans lesquelles sont logés des rodages équipés de joints verre-téflon. Ces rodages assurent le passage et le maintien des accessoires suivants :
 - thermomètre Roberteau au 1/50 de degré,
 - agitateur en verre, du type vis d'Archimède,
 - gaine d'entrée de la résistance chauffante en platine,
 - ballon contenant le deuxième constituant.

Ce ballon, en verre, à fond très mince, plonge jusqu'à la naissance du col dans le liquide (premier constituant pur, par exemple) garnissant le vase Dewar. Avant d'en souffler le fond, nous y logeons un piston, également en verre mince, servant au percement de ce ballon pour la mise en communication des deux récipients.

(1) Pour éviter des effets importants de rayonnement, nous avons choisi une température voisine de la température du laboratoire au moment de l'expérimentation.

La tige du piston est creuse ; l'intérieur de la tige communique par une petite ouverture pratiquée à sa base avec l'intérieur du ballon que l'on garnit par cette voie.

Ce dispositif permet de réaliser un bon équilibre thermique et d'effectuer le mélange à surface de paroi constante.

Il présente toutefois l'inconvénient de limiter le rapport des volumes de liquide à mélanger ; en effet, l'encombrement du vase Dewar par les accessoires interdit de donner au ballon un volume supérieur au tiers du volume utile du vase Dewar. Ceci est assez gênant lorsque le constituant logé dans le ballon est le tétrachlorure de carbone dont le volume molaire est pratiquement double de celui du brome et nous sommes alors obligés, pour atteindre les compositions moyennes, de placer dans le Dewar un mélange dont les propriétés sont déjà connues.

Le montage électrique comprend :

- une batterie de six accumulateurs 6 AH ;
- un circuit de conducteurs (tresses en cuivre diam. 5 mm) reliant la batterie à la résistance chauffante, avec rhéostat de réglage, ampèremètre et voltmètre en montage aval ;
- un circuit dérivé ; relié au précédent par un inverseur, il alimente une deuxième résistance de platine équivalente à celle du calorimètre ; ce circuit, équipé d'un ampèremètre, permet de faire débiter la batterie avant de la brancher sur le calorimètre et ainsi de s'assurer de la stabilité du courant.

La résistance chauffante du calorimètre présente les caractéristiques suivantes : longueur 105 cm ; diamètre 0,2 mm ; résistance environ 3,5 ohms à la température ordinaire.

Conduite des mesures

Pour préparer l'expérience, nous garnissons le Dewar taré avec le liquide 1 ; une pesée par différence détermine la masse de ce premier constituant. Nous garnissons ensuite le ballon avec le liquide 2 ; la masse de celui-ci est approximativement déterminée par les dimensions du ballon.

Le bouchon de téflon portant le ballon et les accessoires est mis en place sur l'ouverture du Dewar et ce dernier est introduit dans le cylindre de cuivre occupant le milieu du thermostat.

Nous raccordons la résistance chauffante aux bornes du circuit électrique et, sans chauffer, nous mettons l'agitation en route.

La figure 8 représente schématiquement le diagramme température-temps d'une expérience.

Nous lisons la température du liquide du Dewar toutes les trois minutes. Le mélange peut-être effectué lorsque la température varie linéairement en

Diagramme: température — temps

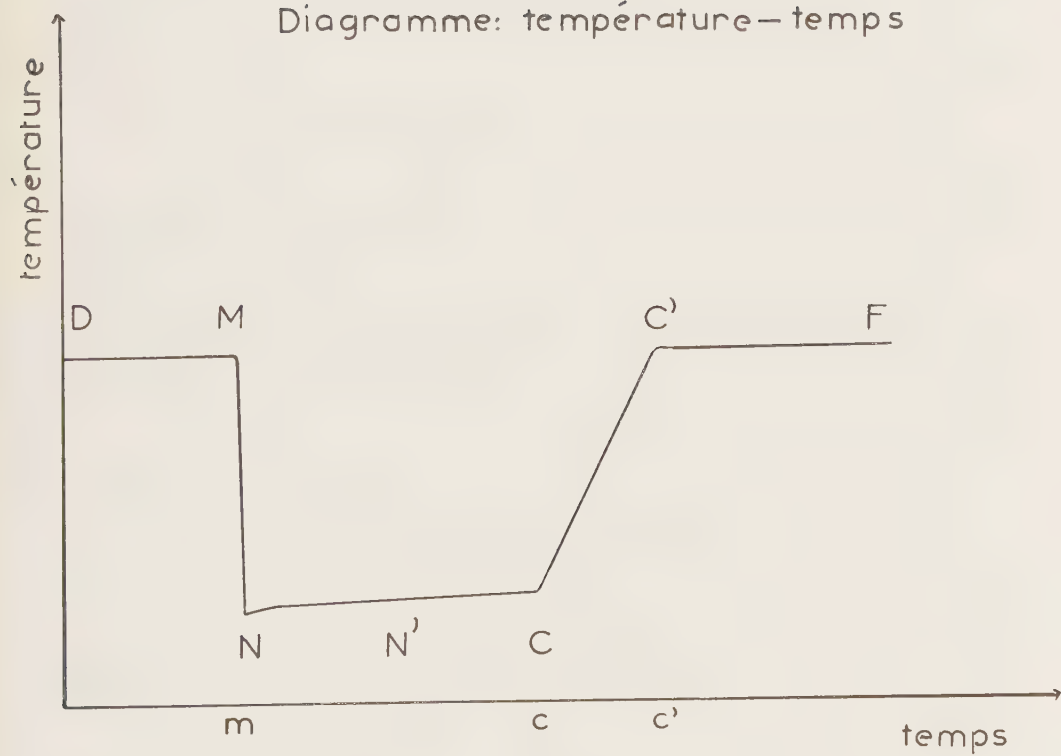


fig.8

fonction du temps (variation de l'ordre de quelques millièmes de degré par minute, droite DM).

D'un coup sec du piston, nous défonçons le ballon contenant le deuxième constituant ce qui met les deux récipients en communication ; quelques mouvements de va-et-vient du piston permettent de favoriser le mélange.

Par des essais préalables effectués avec ce dispositif dans un vase Dewar non argenté, nous avons examiné la rapidité de l'homogénéisation et constaté que si la température finale est atteinte assez lentement, la raison en est due moins à la lenteur de l'homogénéisation qu'à l'inertie thermique du matériel.

Dans le cas du système brome-tétrachlorure de carbone, le mélange se fait avec abaissement de température.

Après passage par un minimum N (fig. 8), la température remonte très doucement par suite de faibles échanges avec le thermostat et dans le diagramme température-temps, nous observons assez rapidement une droite N'C.

C'est pendant cette remontée lente de la température que nous connectons le circuit dérivé à la batterie.

Après quelques minutes de débit, le courant est dirigé dans la résistance chauffante du calorimètre au moyen de l'inverseur. Ceci entraîne une rapide montée de la température (de l'ordre de $1/10$ de degré par minute) et nous maintenons le courant jusqu'à retour à une température voisine de celle du début de l'expérience (droite CC'). Pendant cette remontée, nous notons les valeurs de l'intensité et de la tension du courant.

Le courant étant coupé, nous notons encore la température en fonction du temps jusqu'à retrouver un régime linéaire (droite C'F).

Le vase Dewar est ensuite extrait du cylindre de cuivre et pesé pour déterminer la masse du mélange réalisé.

L'analyse de deux échantillons prélevés au moyen d'une pipette fournit la composition.

La manipulation est ainsi terminée.

Dépouillement des mesures

Les mesures des variations de température dues à l'opération de mélange et à l'apport d'énergie électrique ne sont pas utilisables immédiatement ; il est nécessaire d'appliquer au préalable des corrections tenant compte des échanges entre le vase calorimétrique et le thermostat.

Les corrections du type Regnault-Pfaundler (18) que nous avons adoptées se fondent sur l'hypothèse que les quantités de chaleur échangées sont à tout instant proportionnelles à la différence de température entre la source et le récepteur.

Si nous traçons le diagramme température-temps à échelle suffisante, une construction géométrique simple permet de déterminer la valeur correcte des variations de température ; il suffit de mesurer la distance moyenne séparant les deux droites tangentes à la courbe des températures au début et à la fin des effets thermiques.

Au moyen des données relevées sur l'ampèremètre et le voltmètre, nous calculons d'autre part la quantité de chaleur fournie au mélange sous forme d'énergie électrique.

Si nous désignons par Q cette quantité de chaleur, par Δt_c la variation corrigée de température due au passage du courant, par Δt_m la variation corrigée de température due à l'opération de mélange, la variation d'enthalpie globale ΔH_{g1} liée à l'opération de mélange dans le calorimètre est déterminée par la relation :

$$\Delta H_{g1} = - \frac{\Delta t_m}{\Delta t_c} \cdot Q$$

Dans le terme ΔH_{g1} intervient l'effet thermique ΔH_v lié aux vaporisations et condensations partielles qui accompagnent le changement de composition des phases liquides et vapeurs.

Nous obtenons donc la variation d'enthalpie ΔH_m due uniquement à l'interaction des liquides en retranchant du terme ΔH_{g1} la quantité ΔH_v qui est la variation d'enthalpie de la vapeur.

Nous examinerons plus loin l'importance de ce terme correctif ΔH_v .

Calcul de l'enthalpie d'excès.

Au cours de nos mesures calorimétriques, nous avons été amenés à diverses reprises à mettre du brome pur en solution dans des mélanges réalisés au cours d'expériences précédentes.

Dans ces cas, la variation d'enthalpie observée doit être transformée pour fournir la variation d'enthalpie liée à la réalisation du même mélange final à partir des constituants purs, c'est-à-dire l'enthalpie d'excès.

Nous utilisons les relations suivantes :

$$H_B^e = \Delta H_M + \frac{x_B}{x_A} \cdot H_A^e \quad \text{ou} \quad H_B^e = \Delta H_M + \frac{1-x_A}{1-x_A} \cdot H_A^e$$

selon que le corps pur ajouté est le tétrachlorure de carbone ou le brome.

Tous les termes intervenant dans ces relations sont des grandeurs molaires :

ΔH_M est la variation d'enthalpie observée, corrigée de l'effet de vaporisation et ramenée à une mole de mélange réalisé, soit $\Delta H_m/n$;

TABLEAU IV

Titre x des liquides			Nbre de Moles		$-\Delta t_m$	$\sqrt{t_c}$	Q^{cal}	ΔH_{q1}^{cal}	V_{m1}	ΔH_v^{cal}	ΔH_m^{cal}	$\Delta H_m^{cal}/H_e^{cal/mole}$	$H_e^{cal/mole}$
Etat initial		Etat final	mélange obtenu										
Ballon	Dewar	Dewar	n										
Br ₂ pur	CCl ₄ pur	0,0649	3,806	1,16	1,11	159,8	166,6	124	0,7	165,8	43,6	43,6	
"	"	0,1731	3,972	2,90	2,88	450,9	453,2	128	1,7	451,5	113,7	113,7	
"	"	0,1804	4,068	3,04	1,55	240,1	470,9	121	1,7	469,2	115,4	115,3	
"	"	0,2366	4,400	3,78	2,14	352,2	621,9	103	1,8	620,1	140,9	140,9	
"	0,1731	0,3284	4,812	2,51	2,10	367,8	440,7	87	0,8	439,9	91,4	183,7	
"	0,328	0,4558	4,564	1,93	1,77	271,6	296,5	134	0,8	295,7	64,8	213,7	
"	0,4558	0,5531	4,714	1,38	1,56	232,8	206,1	143	0,5	205,6	43,6	219,1	
"	0,5531	0,6174	4,722	0,88	0,74	107,0	127,8	157	0,3	127,0	26,9	214,5	
"	0,6174	0,6731	5,406	0,69	0,85	134,0	108,5	123	0,2	108,3	20,0	203,3	
CCl ₄ pur	Br ₂ pur	0,9050	5,363	3,12	2,79	395,8	441,9	182	0,2	441,7	82,4	82,4	
"	0,9050	0,8534	5,641	0,88	1,56	229,5	129,9	154	0,0	129,9	23,0	100,7	

$$H^E = x \cdot (1-x) \cdot [731,4 + 282,1 \cdot x]$$

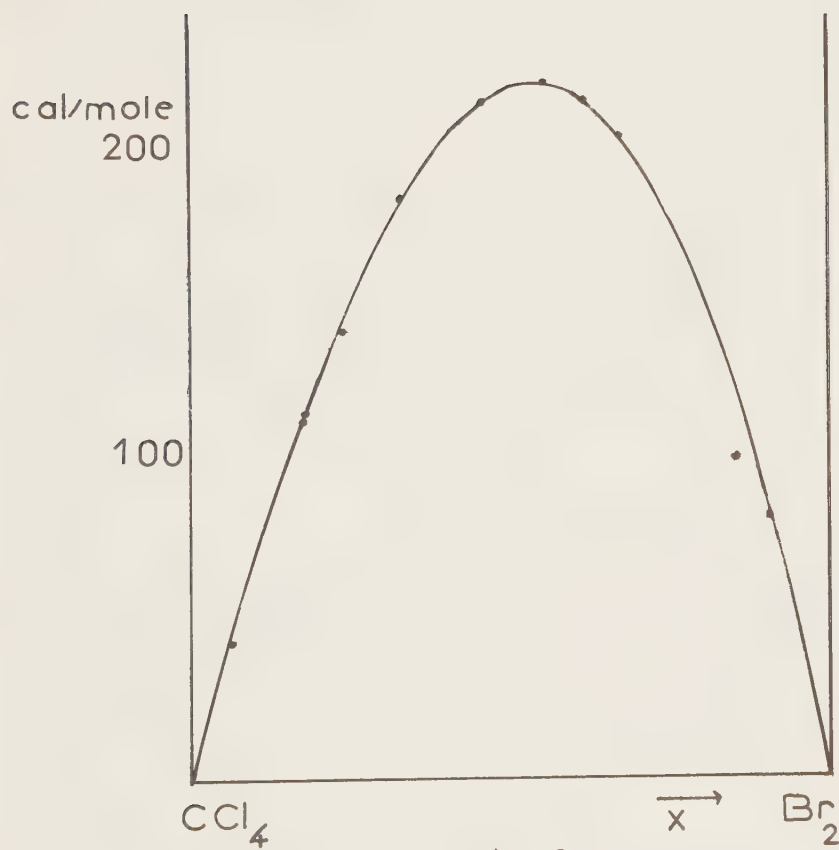


fig. 9

H_A^e est l'enthalpie d'excès du mélange initial A ; sa valeur aura été déterminée soit par mélange des constituants purs, soit par mélange d'un constituant pur et d'un autre mélange A' moins riche en ce constituant que ne l'est le mélange A.

x_A et x_B représentent respectivement les titres molaires en brome du mélange initial A et du mélange final B.

Le tableau IV reproduit les données expérimentales et les valeurs calculées pour chacune des expériences.

L'ajustement aux valeurs expérimentales de l'expression $H^e = x \cdot (1-x) \cdot (a + b \cdot x)$ par la méthode des moindres carrés de Gauss donne les valeurs des constantes :

$$\alpha = 757,4 \quad b = 213,4 \quad \sigma = 6,5 \text{ cal/mole.}$$

σ est l'écart-type résiduel mesurant la précision de l'ajustement.

D'après l'expression ainsi calculée, H^e passe par un maximum égal à 216,8 cal/mole pour $x = 0,530$.

De tous les points expérimentaux, c'est le point correspondant à $x = 0,8534$ qui s'écarte le plus de la courbe calculée. Si nous éliminons ce point, un nouvel ajustement donne les valeurs suivantes des constantes :

$$\alpha = 731,4 \quad b = 282,1 \quad \sigma = 1,9 \text{ cal/mole}$$

soit pour H^e :

$$[13] \quad H^e = x \cdot (1-x) \cdot (731,4 + 282,1 \cdot x)$$

C'est ce nouvel ajustement que nous utilisons dans la suite. La courbe correspondante est reproduite sur la figure 9, ainsi que les points expérimentaux. Cette courbe présente un maximum $H^e = 219,5$ pour $x = 0,540$.

Quant aux enthalpies partielles d'excès :

$$h_1^e = H^e - x \cdot \frac{dH^e}{dx} \quad \text{et} \quad h_2^e = H^e + (1-x) \cdot \frac{dH^e}{dx}$$

nous trouvons :

$$[14,15] \quad h_1^e = x^2 \cdot (449,3 + 564,2 \cdot x) \quad \text{et} \quad h_2^e = (1-x)^2 \cdot (731,4 + 564,2x)$$

A dilution infinie, ces grandeurs ont les valeurs suivantes :

$$h_1^{e\infty} = 1014 \text{ cal/mole} \quad \text{et} \quad h_2^{e\infty} = 731 \text{ cal/mole.}$$

La courbe de h_1^e en fonction de la concentration ne présente pas de point d'inflexion ; la courbe de h_2^e présente une inflexion pour $x = 0,235$. (fig. 10).

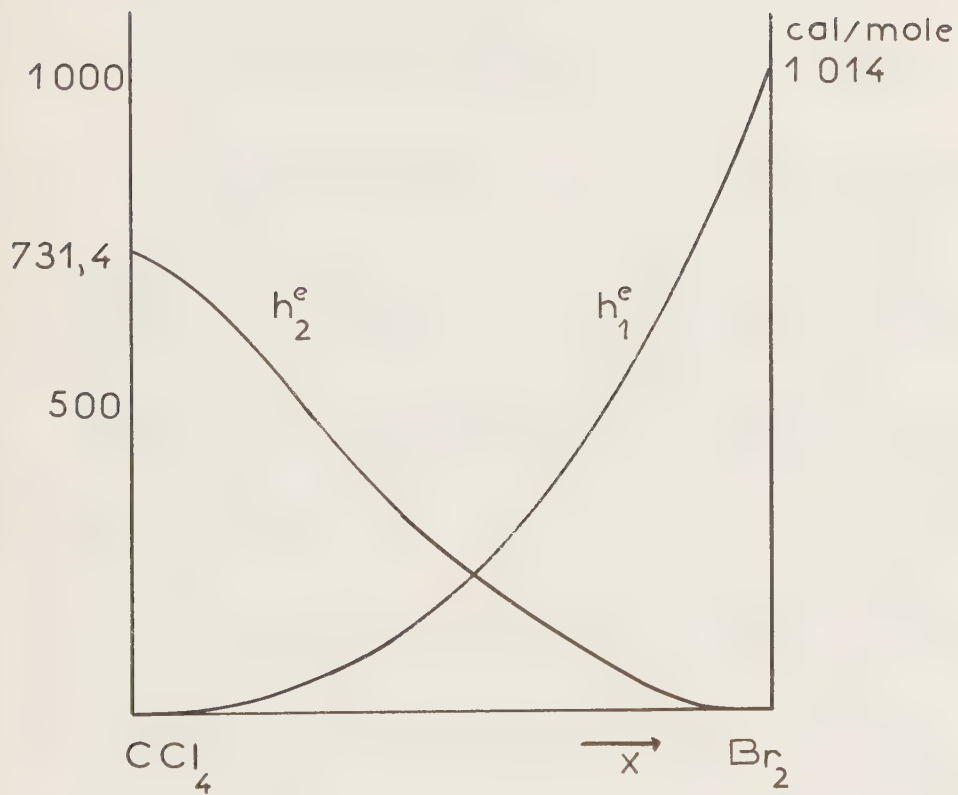


fig. 10

Calcul du terme correctif ΔH_v .

Comme la réaction de mélange dans le calorimètre entraîne une vaporisation partielle de l'un des constituants et une condensation partielle de l'autre, on peut en premier lieu calculer une limite supérieure du terme ΔH_v en ne tenant compte que du changement d'état de l'un des constituants qui, par exemple, saturerait seul le volume de la phase gazeuse disponible.

Dans nos essais, ce volume est de l'ordre de 150 cm³.

L'application de la relation de Clapeyron, sous la forme :

$$\Delta H_v = T \cdot V \cdot \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}}$$

avec $dP/dT = 8,6 \text{ mm Hg}/^\circ\text{C}$ pour le brome, conduit à l'estimation $\Delta H_v = 12 \text{ cal}$.

Dans nos conditions expérimentales, environ 4 moles de solution sont mises en oeuvre ; il en résulte, pour le terme correctif, une valeur maximale de 3 cal/mole dont il semble nécessaire de tenir compte puisqu'elle représente une erreur de nature systématique.

En revanche, pour des expériences dont les états initial et final correspondent à des compositions voisines de la composition azéotropique, ou symétriques par rapport à celle-ci, le terme correctif est certainement négligeable.

Il est donc prudent de calculer pour chaque expérience la valeur du terme correctif.

Ce calcul exige, en principe, que nous tenions compte de deux phases vapeurs dans l'état initial ; l'une surmonte le liquide du ballon, l'autre le liquide du Dewar.

En fait, le ballon étant toujours garni jusqu'à la naissance du col, le volume de vapeur occupant le col est négligeable par rapport au volume V de vapeur du liquide logé dans le Dewar et il n'y a pratiquement qu'une seule phase gazeuse initiale.

D'autre part, il faut tenir compte des expériences mettant en présence un premier mélange A et un liquide pur pour donner un nouveau mélange B ; comme la phase gazeuse finale, la phase gazeuse initiale peut-être binaire.

Dans ces conditions, le terme ΔH_v à évaluer est égal au terme enthalpique de l'expression de Clapeyron généralisée :

$$\begin{aligned} \Delta H_v &= T \cdot V \cdot \frac{\partial}{\partial T} [P_B - P_A] \\ &= T \cdot V \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left\{ P_1^0 \cdot [(1-x_B) \cdot \gamma_{1B} - (1-x_A) \cdot \gamma_{1A}] + P_2^0 [x_B \cdot \gamma_{2B} - x_A \cdot \gamma_{2A}] \right\} \end{aligned}$$

Dans ces relations, P_A et P_B représentent respectivement les pressions totales avant et après mélange, au-dessus du liquide du Dewar.

Pour l'application numérique, il faut connaître :

- le volume V de la phase gazeuse,
- les compositions initiale et finale des liquides,
- les pressions saturantes des constituants purs à la température T ainsi que leurs dérivées par rapport à la température,
- les coefficients d'activité des deux constituants dans les états initial et final ainsi que les dérivées de ces coefficients par rapport à la température.

Les valeurs suivantes ont été utilisées : pour $t = 22,85^\circ\text{C}$, soit $T = 296,0^\circ\text{K}$; $P_1^o = 103,0\text{ mm Hg}$; $P_2^o = 197,0\text{ mm Hg}$; $dP_1^o/dT = 4,669\text{ mm Hg}/^\circ\text{K}$; $dP_2^o/dT = 8,586\text{ mm Hg}/^\circ\text{K}$; (10, 13, 7).

Le volume V est estimé par différence entre le volume utile du Dewar et le volume des liquides.

Les valeurs des coefficients d'activité déterminées au moyen de l'isotherme des pressions $19,90^\circ\text{C}$ représentent une approximation suffisante pour servir directement dans l'estimation du terme correctif.

Pour le calcul des dérivées des coefficients d'activité, nous établissons une expression analytique approchée de l'enthalpie d'excès en fonction de la composition en utilisant les variations ΔH_{g1} brutes ramenées à une mole et nous en tirons les enthalpies partielles qui, au facteur $-RT^2$ près, sont les dérivées à utiliser pour la détermination du terme ΔH_v .

Nous disposons ainsi des données nécessaires au calcul de ΔH_v pour les différents mélanges réalisés, ce qui permet de déterminer la variation d'enthalpie ΔH_m liée au seul phénomène de mélange des liquides puis, successivement, la variation d'enthalpie de mélange par mole ΔH_M et l'enthalpie d'excès H^e . (tableau IV).

Le tableau montre que les variations d'enthalpie de la phase gazeuse sont insignifiantes dans le domaine de la composition azéotropique mais que l'on peut, à la rigueur en tenir compte, en vue de l'ajustement analytique, dans le domaine riche en tétrachlorure.

Contrôle expérimental de la précision des mesures.

L'utilisation d'un vase Dewar comme récipient calorimétrique présente des risques d'imprécision dus essentiellement à l'inertie thermique.

Il était donc utile de s'assurer que la technique calorimétrique mise en oeuvre ne comportait pas de sources d'erreurs systématiques.

Dans ce but, nous avons effectué deux mesures d'enthalpie d'excès sur le système benzène-cyclohexane.

Ce système a été étudié par calorimétrie à 20°C par E. Baud (19) ainsi que par G. Scatchard et des collaborateurs (20). L'enthalpie d'excès est positive et ses valeurs sont pratiquement symétriques par rapport à $x = 0,5$ avec un maximum de 197 cal/mole pour $x = 0,493$.

Les résultats des deux études concordent à moins de 2 % près. Par suite de son analogie avec le système que nous étudions, le système benzène-cyclohexane était tout indiqué pour le contrôle de notre technique calorimétrique.

Pour la composition $x = 0,1628$ en benzène, nos mesures fournissent : $H^e = 106,9$ cal/mole (correction vaporisation 0,13 cal/mole) ; d'après l'expression analytique de Scatchard, $H^e = 105,2$ cal/mole.

Pour la composition $x = 0,2908$ réalisée par addition de benzène pur au mélange $x = 0,1628$, $H^e = 162,1$ cal/mole, (correction 0,04 cal/mole négligeable) ; d'après Scatchard, $H^e = 160,4$ cal/mole.

La courbe de l'enthalpie d'excès publiée par Scatchard (20) et les expressions des potentiels d'excès de Scatchard, Wood et Mochel (21) ont servi à la détermination de nos termes correctifs ; les déterminations des chaleurs de mélange effectuées par Scatchard et ses collaborateurs n'exigeaient pas de corrections de vaporisation, leur dispositif expérimental excluant les volumes morts.

Calcul de l'enthalpie d'excès à partir des isothermes - 0,42°C et 19,90°C.

La relation fondamentale entre l'enthalpie d'excès et la dérivée de la fonction de Planck par rapport à la température

$$H^e = -T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^e}{T} \right)$$

permet le calcul des chaleurs de mélange en utilisant deux isothermes de pressions voisines.

En effet, la fonction G^e/T peut s'exprimer au moyen des coefficients d'activité :

$$[16] \quad \frac{G^e}{T} = R \cdot (x_1 \cdot \ln \gamma_1 + x_2 \cdot \ln \gamma_2)$$

et, en assimilant dérivées et rapport des petites variations, nous obtenons la relation :

$$[17] \quad \frac{H^e}{T^2} = \left[\left(\frac{G^e}{T} \right)_{-0,42^\circ \text{C}} - \left(\frac{G^e}{T} \right)_{19,90^\circ \text{C}} \right] \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

qui conduit sans difficultés aux valeurs d'excès avec $\Delta T = 20,32^\circ \text{C}$. Dans le premier membre, T est la moyenne des températures des deux isothermes, soit 282,90°K et H^e l'enthalpie de mélange à cette même température. Comme H^e varie en général peu avec la température et qu'il n'y a aucune raison de penser

que pour notre système les capacités calorifiques d'excès soient importantes, les valeurs de H^e tirées de l'équation [17] doivent également représenter les enthalpies de mélange à 22,85°C.

On utilise les expressions de $\log_{10} \gamma_1$ et $\log_{10} \gamma_2$ obtenues au chapitre I [4], [5], [11] et [12] pour le calcul de $(G^e/T)_{-0,42^\circ\text{C}}$ et $(G^e/T)_{19,90^\circ\text{C}}$ par la relation [16] ; la relation [17] donne alors l'expression suivante de H^e :

$$H^e = x \cdot (1-x) \cdot (643,4 + 385,7 \cdot x + 85,2 \cdot x^2) \text{ cal/mole.}$$

La figure 11 reproduit la courbe de la fonction H^e calculée et les points expérimentaux de la mesure calorimétrique.

La concordance est étonnante et elle est sans doute fortuite, car ce genre de rapprochement donne rarement des résultats qui diffèrent en valeur relative de moins de 10 % .

Conclusion

Le mélange, à la température ordinaire, de brome et de tétrachlorure de carbone, quelles que soient leurs proportions, s'accompagne d'un effet endothermique ; l'enthalpie de mélange est donc positive dans tout le domaine des compositions.

Qualitativement, ce phénomène est conforme à l'observation de la décroissance systématique des coefficients d'activité avec l'élévation de la température.

Le calcul à partir des deux isothermes apporte une confirmation quantitative satisfaisante.

H^e d'après les deux isothermes

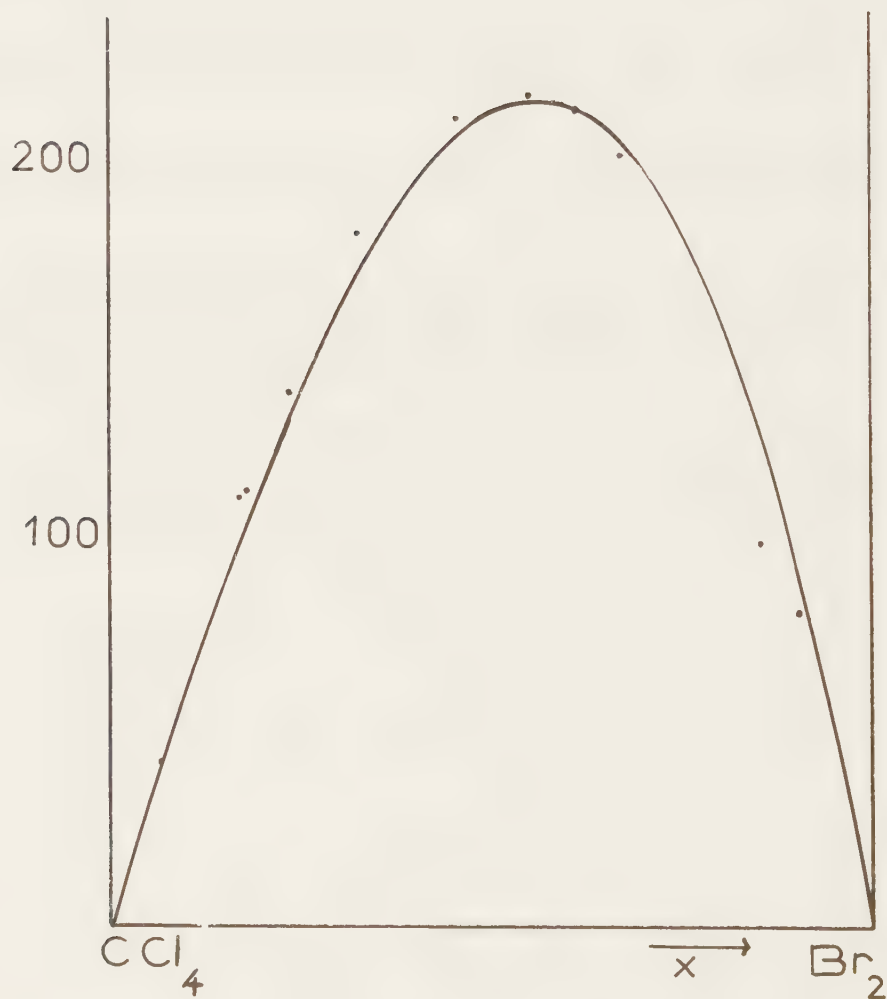


fig.11

CHAPITRE III

DETERMINATION DES VOLUMES D'EXCES DES MELANGES

Principe des déterminations

Le volume d'excès est égal à la différence entre le volume molaire du mélange et le volume molaire idéal à la même température.

$$V^e = V - V^+$$

Il suffit de connaître la composition du mélange et le volume molaire des constituants purs pour calculer le volume idéal V^+ .

Pour calculer le volume molaire V réel du mélange, il est nécessaire de mesurer sa masse volumique ; le quotient de la masse moléculaire du mélange et de la masse volumique est égal à V .

La composition est déterminée par pesée des constituants.

La masse volumique est mesurée par pycnométrie.

Les déterminations sont effectuées à 20° C.

Préparation des mélanges

L'erlenmeyer équipé en pissette, décrit au chapitre I, sert à la préparation des mélanges et au remplissage des pycnomètres.

En vue des corrections de poussée d'air, il est nécessaire de procéder au mélange des deux constituants dans un certain ordre.

En effet, l'addition du deuxième constituant déplace de la vapeur du premier constituant et il y a intérêt à garnir d'abord l'erlenmeyer avec le constituant à faible pression de vapeur sauf si le volume du deuxième constituant est très important.

Du point de vue quantitatif, ceci conduit à la règle suivante : pour la préparation des mélanges de titre inférieur à 90 % de brome, on pèse en premier lieu le tétrachlorure de carbone ; au-delà, il est préférable de commencer par le brome.

Reste l'erreur aléatoire de pesée due à la limite de sensibilité de la balance.

Dans nos conditions expérimentales (erlen 150 ml ; volume du liquide 130 ml ; sensibilité du trébuchet 0,01 g), l'erreur sur le titre x est au maximum égale à 1.10^{-4} .

Détermination des masses volumiques ⁽¹⁾

Au tube de sortie de l'erlenmeyer décrit précédemment est soudé un tube de verre semi-capillaire que l'on peut introduire facilement dans le col du pycnomètre ; ce tube est suffisamment long pour toucher le fond du pycnomètre et permettre le remplissage sans laisser de bulles d'air sur les parois.

La capacité des pycnomètres est d'environ 50 ml et le diamètre intérieur du col 4 mm. Un bouchon rodé de grande surface assure une bonne étanchéité. Masse des pycnomètres vides : 20,0 g environ.

Nous étalonnons à 20° C avec de l'eau distillée.

Le pycnomètre gami reste une heure au thermostat (20° C à $\pm 1/30$ de degré) avant ajustement et pesée.

A partir de 40 % de brome et au-delà, le bas du ménisque ne se discerne plus ; nous étalonnons alors avec une solution de permanganate très diluée en ajustant par le haut du ménisque.

Vingt-quatre compositions ont été ainsi étudiées.

Le tableau V reproduit les données expérimentales et les résultats des calculs relatifs à chacune des compositions étudiées. Nous avons noté pour chaque mélange :

x : titre molaire en brome,	V : volume molaire
M : masse molaire,	V* : volume molaire idéal
m : masse volumique,	V ^e : volume molaire d'excès

Le calcul des volumes de mélange idéal a été effectué à l'aide de déterminations faites sur les corps purs, soit pour le tétrachlorure de carbone :

$V_1^o = 96,491$ ml/mole ; pour le brome : $V_2^o = 51,201$ ml/mole

(M.M. $\text{CCl}_4 = 153,82$; M.M. $\text{Br}_2 = 159,82$)

en bon accord avec les valeurs publiées par d'autres auteurs :

$V_1^o = 96,484$ ml/mole et $96,504$ ml/mole (22, 23)

et $V_2^o = 51,236$ ml/mole et $51,182$ ml/mole (24, 25).

L'examen du tableau montre que les volumes d'excès sont toujours positifs ; le mélange se fait donc avec dilatation.

Nous observons un maximum de V^e d'environ 0,52 ml/mole pour x voisin de 0,50. La dilatation relative pour cette composition est égale à 0,70 %.

Pour la suite de notre étude du système, il nous importe surtout de connaître les volumes d'excès partiels à dilution infinie ; graphiquement, au moyen des tangentes, nous trouvons :

$V_1^e = 1,77$ ml/mole (x=1) et $V_2^e = 1,86$ ml/mole (x=0)

(1) Ces déterminations ont été effectuées avec la collaboration technique de Mme Cl. BOURDIL.

TABLEAU V

x	M	m	V	v ⁺	v ^c
0,04571	154,094	1,63055	94,504	94,420	0,084
0,06856	154,231	1,64929	93,514	93,386	0,128
0,09517	154,391	1,67175	92,353	92,181	0,172
0,13810	154,649	1,70905	90,488	90,236	0,252
0,15426	154,746	1,72357	89,782	89,505	0,277
0,1920	154,972	1,75859	88,123	87,795	0,327
0,2412	155,267	1,80635	85,956	85,569	0,387
0,2905	155,563	1,85705	83,769	83,335	0,434
0,3397	155,858	1,91040	81,584	81,106	0,478
0,3921	156,173	1,97091	79,239	78,732	0,507
0,4386	156,452	2,02824	77,137	76,627	0,510
0,4390	156,454	2,02853	77,127	76,608	0,518
0,4893	156,756	2,09444	74,844	74,329	0,515
0,5389	157,053	2,16338	72,596	72,086	0,510
0,5900	157,360	2,23939	70,269	69,768	0,501
0,6401	157,661	2,31965	67,968	67,501	0,467
0,6403	157,662	2,32010	67,955	67,492	0,463
0,6912	157,968	2,40746	65,616	65,184	0,432
0,6913	157,968	2,40743	65,617	65,183	0,434
0,7420	158,272	2,50143	63,273	62,885	0,388
0,7932	158,579	2,60382	60,902	60,569	0,333
0,8463	158,898	2,71982	58,422	58,162	0,260
0,8972	159,204	2,84121	56,034	55,855	0,179
0,9490	159,514	2,97585	53,603	53,512	0,091

Si nous retenons ces valeurs, nous pouvons ajuster très rapidement une expression du type :

$$V^e = x \cdot (1-x) \cdot (a + b \cdot x + c \cdot x^2)$$

en utilisant les coordonnées d'un point de titre molaire moyen.

En prenant le point $V^e = 0,52$ ml/mole pour $x = 0,50$ nous obtenons la relation :

$$V^e = x \cdot (1-x) \cdot (1,86 + 0,97 \cdot x - 1,06 \cdot x^2)$$

dont l'approximation moyenne est meilleure que 0,01 ml/mole.

L'asymétrie de la courbe est très faible. (fig. 12).

Dans la figure 13, nous reproduisons les courbes des volumes d'excès partiels :

$$v_1^e = x^2 \cdot (0,89 + 4,06 \cdot x - 3,18 \cdot x^2)$$

$$v_2^e = (1-x)^2 \cdot (1,86 + 1,94 \cdot x - 3,18 \cdot x^2)$$

Quelques mesures ont encore été effectuées à 27,02°C.

Nous trouvons pour les volumes molaires des constituants purs à cette température :

$$V_1^0 = 97,325 \text{ ml/mole} \quad \text{et} \quad V_2^0 = 51,592 \text{ ml/mole}$$

en bon accord avec les publications d'autres auteurs (22, 23, 24, 25) et pour les volumes d'excès des mélanges :

$$\text{mélange } x = 0,4389 : \quad V^e = 0,517 \text{ ml/mole}$$

$$\text{mélange } x = 0,5390 : \quad V^e = 0,524 \text{ ml/mole.}$$

Ces valeurs ne diffèrent pas significativement de celles de l'isotherme à 20°C et nous pouvons estimer à 0,02 ml/mole au maximum la variation de V^e liée à la variation de température 20-27°C.

La rédaction de notre manuscrit était terminée quand nous avons eu connaissance d'une publication de G. Junghänel parue dans un périodique de faible diffusion (26). En vue d'une étude des complexes formés par le brome avec des composés aromatiques, Junghänel détermine les volumes d'excès des solutions du brome dans le tétrachlorure à 25°C.

Pour exprimer analytiquement ses résultats, cet auteur utilise la relation simple :

$$V^e = 2,04 \cdot x \cdot (1-x) \text{ ml/mole.}$$

En fait, la courbe tracée au moyen des points expérimentaux est légèrement asymétrique et passe par un maximum $V^e = 0,51$ pour un titre en brome légèrement inférieur à 0,5.

Cette publication mentionne les volumes d'excès partiels du brome à dilution infinie à 25°C et 30°C :

$$\text{à } 25^\circ\text{C} : v_2^e = 1,9 \text{ ml/mole} \quad \text{et} \quad \text{à } 30^\circ\text{C} : v_2^e = 2,0 \text{ ml/mole.}$$

Ces données s'accordent bien avec les nôtres ; la variation du volume d'excès v_2^e entre 25 et 30°C est à la limite significative d'une variation en fonction de la température.

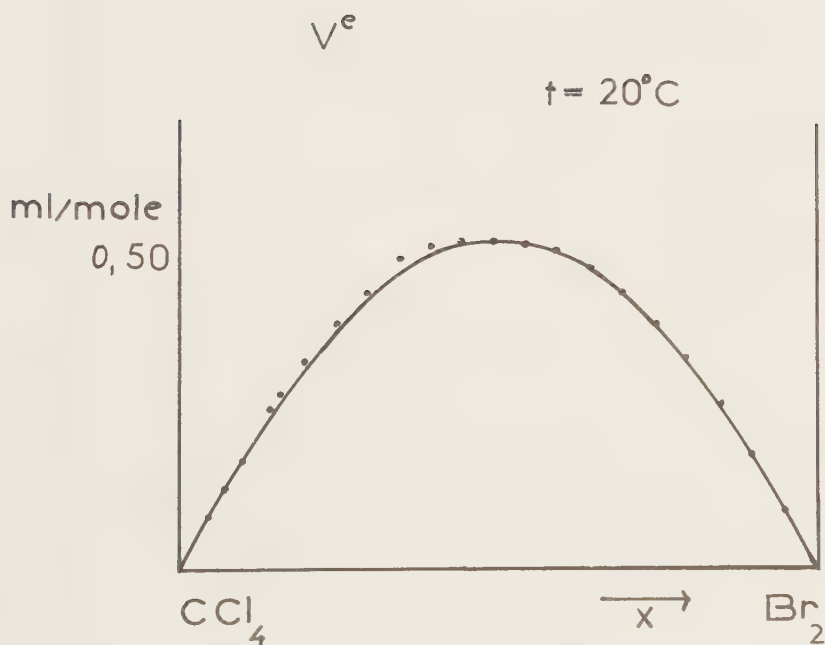


fig.12

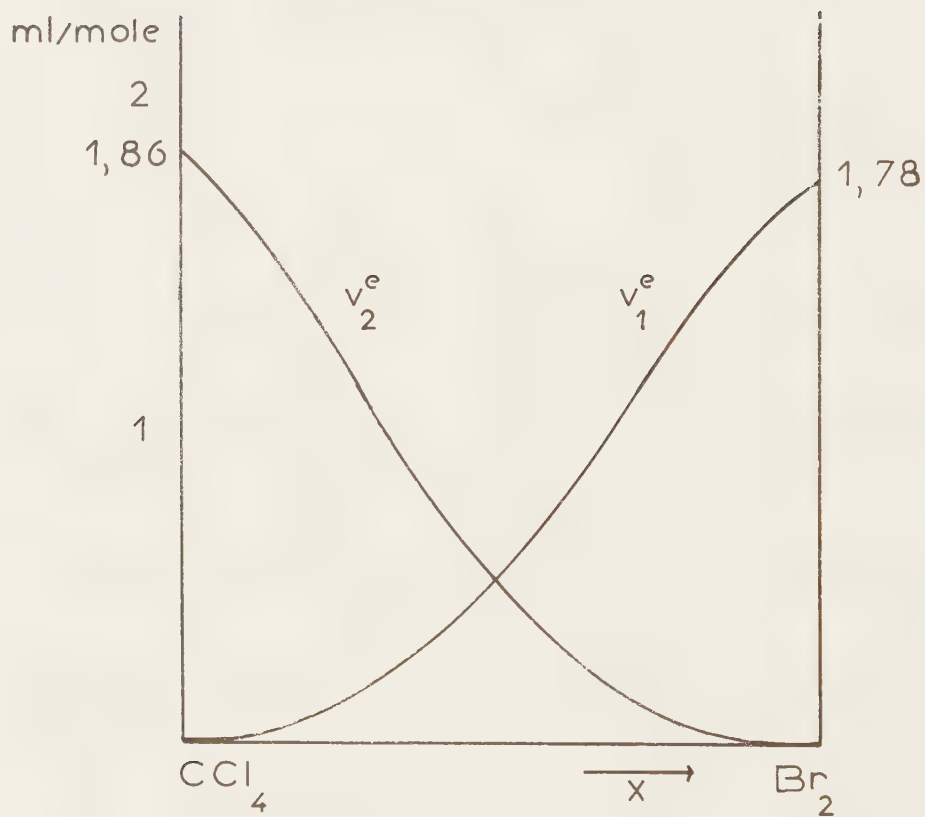


fig. 13

CHAPITRE IV

DEMIXTION, AZEOTROPIE ET SOLUTIONS SOLIDES DILUEES

Dans ce chapitre, nous traitons de celles des propriétés du système dont l'étude peut être faite par les seuls moyens de la thermodynamique classique, c'est-à-dire sans recourir à des hypothèses sur les propriétés des constituants et sur leur interaction.

Conditions de démixtion

Les écarts à l'idéalité et la courbure des fonctions logarithme des coefficients d'activité indiquent la tendance à la démixtion.

Le point critique de démixtion est défini par les conditions de stabilité :

$$\left(\frac{d\mu_1}{dx} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d^2\mu_1}{dx^2} \right)_{T,P} = 0$$

De plus, si le point critique correspond à une température de démixtion critique supérieure, l'inégalité suivante doit être satisfaite :

$$\left(\frac{d^2H^e}{dx^2} \right)_c < 0$$

D'après l'expression [13] de l'enthalpie de mélange à température ordinaire :

$$H^e = x \cdot (1-x) \cdot (731,4 + 282,1 \cdot x)$$

la démixtion, si elle existe, est caractérisée par une température critique supérieure et elle se manifeste à basse température. En effet, les courbes des pressions partielles à 0°C et des fugacités à 20°C ne présentent pas de paliers.

Pour calculer les coordonnées du point critique au moyen des deux conditions de stabilité, nous exprimons le potentiel chimique du constituant 1 en fonction de la composition et de la température.

Nous utilisons pour cela les expressions du coefficient d'activité ($t = -0,42^\circ\text{C}$) et de l'enthalpie partielle de mélange de ce constituant :

$$\ln \gamma_1(x, T) = \ln \gamma_1(x, T_0) + \frac{d \ln \gamma_1}{dT} \cdot \Delta T = \ln \gamma_1(x, T_0) - \frac{H_1^e}{RT^2} \cdot \Delta T$$

soit :

$$\mu_{1,c} = \mu_{1,c}^0 + RT_c \cdot \left[\ln \gamma_1(x, T_0) - \frac{H_1^e(x)}{RT_c^2} \right]$$

Dans ces relations, nous avons noté $\Delta T = T_c - T_0$ où T_c est la température critique et T_0 la température relative à l'isotherme de référence ; nous avons admis que l'enthalpie de mélange ne varie pas sensiblement avec la température.

La résolution du système des équations définissant les conditions de stabilité fournit les valeurs de la composition critique et de la température critique de démixtion :

$$x_c = 0,64 \quad \text{et} \quad t_c = -83,5^\circ\text{C}$$

Le minimum du liquidus (27) se situant à $-47,6^\circ\text{C}$, nous pouvons conclure, malgré les approximations faites, à la miscibilité totale en phase liquide sous la pression atmosphérique pour toute température.

Signalons que Hildebrand a étudié expérimentalement la démixtion du système iode-tétrachlorure de carbone. Il a trouvé :

$$x_c = 0,67 \quad \text{et} \quad t_c = 160^\circ\text{C}$$

Les conditions de stabilité permettent également de prévoir l'influence d'une variation de la pression sur la température critique.

La relation qui traduit l'influence de la pression :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_c = T \cdot \frac{\left(\frac{d^2 V^e}{dx^2}\right)_c}{\left(\frac{d^2 H^e}{dx^2}\right)_c}$$

fait intervenir les dérivées secondes, par rapport à la composition, des valeurs d'excès du volume et de l'enthalpie de mélange au point critique.

D'une façon générale, l'exemple de nombreux cas de démixtion (28) montre que, au point critique, les fonctions d'excès et leurs dérivées secondes par rapport à la composition sont de signes contraires et qu'il en est encore de même dans un domaine assez étendu de températures et de pressions autour du point critique. Comme dans ce domaine les fonctions d'excès en général ne changent pas de signe, nous pouvons prévoir le sens de l'effet de la pression sur la température critique au moyen des signes du volume et de l'enthalpie d'excès. Ces deux fonctions d'excès étant positives, il est vraisemblable que l'accroissement de la pression élève la température critique et qu'il n'y aurait démixtion en phase liquide que sous une pression suffisamment élevée.

Influence de la température sur la composition azéotropique

Les pressions saturantes des constituants purs sont dans un rapport de un à deux et il n'y a azéotropie que par suite de l'écart important à l'idéalité.

L'écart étant positif, la pression de vapeur totale passe par un maximum à la composition azéotropique et l'azéotrope est dit positif.

Dans le cas d'azéotropie positive, la thermodynamique permet de prévoir qu'une augmentation de la température élève le titre azéotropique de celui des constituants qui présente la plus grande chaleur de vaporisation partielle. C'est la loi de Wrewsky (29).

Au moyen de la relation rigoureuse de Clapeyron :

$$L = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} \cdot T \cdot \Delta V$$

et avec les données utilisées au chapitre I, nous calculons les chaleurs latentes de vaporisation à 19,90°C pour les liquides purs :

$$L_1^0 = 7779 \text{ cal/mole} \quad \text{et} \quad L_2^0 = 7496 \text{ cal/mole.}$$

Il suffit, si nous négligeons les enthalpies de mélange des vapeurs, de retrancher de ces valeurs les enthalpies de mélange des liquides de composition azéotropique pour obtenir les chaleurs de vaporisation partielles.

Au moyen des données calorimétriques du chapitre II, nous trouvons ainsi :

$$L_1 = 7779 - 728 = 7051 \text{ cal/mole}$$

$$L_2 = 7496 - 18 = 7478 \text{ cal/mole}$$

Par augmentation de la température, l'azéotrope doit donc se déplacer vers le brome. Les résultats expérimentaux sont bien conformes à ces prévisions :

$$\text{à } -0,42^\circ\text{C } x_{\text{az}} = 0,859 \quad \text{et} \quad \text{à } 19,90^\circ\text{C } x_{\text{az}} = 0,878$$

Pour contrôler quantitativement ces résultats, nous allons calculer la variation de la composition azéotropique en fonction de la température. Ceci se traite classiquement de la manière suivante :

Nous écrivons en premier lieu l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les phases liquide et vapeur en équilibre azéotropique. Les variables intervenant dans ces égalités sont la température, la pression et le titre azéotropiques.

Un déplacement le long de la ligne équititre conserve l'égalité des potentiels chimiques ; nous pouvons donc écrire l'égalité des dérivées, par rapport à la température, des potentiels chimiques pour chaque constituant. Nous disposons ainsi d'un système de deux équations différentielles liant les variables T , p et x_{az} dont nous tirons, par élimination, les expressions de

$$\left(\frac{dx}{dT} \right)_{\text{az}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{az}}$$

Nous obtenons ainsi la relation suivante qui généralise la loi de Wrewsky :

$$\left(\frac{dx}{dT} \right)_{\text{az}} = \frac{1}{T \left[\left(\frac{d^2G}{dx^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{d^2G}{dx^2} \right)_{T,P} \right]} \cdot \frac{(v_1' - v_1) \cdot L_2 - (v_2' - v_2) \cdot L_1}{[x_1 (v_1' - v_1) + x_2 (v_2' - v_2)]}$$

Dans cette relation, la phase "prime" est la phase vapeur ; nous avons noté v_i les volumes molaires partiels, L_i les chaleurs de vaporisations partielles et G les enthalpies libres molaires totales.

Les volumes partiels v_i' se calculent au moyen des équations d'état utilisées au chapitre I.

Nous trouvons, à 19,90°C,

$$v_1' - v_1 = 103.660 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad \text{et} \quad v_2' - v_2 = 104.440 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

La première parenthèse du dénominateur de dx_{az}/dT donne après transformation :

$$\left(\frac{d^2 G'}{dx'^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{d^2 G}{dx^2} \right)_{T,P} = 2 \cdot p_{az} \cdot [B_{11} + B_{22} - 2 B_{12}] - \frac{RT}{x_1} \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)_T$$

Dans le membre de droite de la relation ci-dessus, le premier terme est inférieur au millième du deuxième terme ; on s'en assure facilement en prenant comme valeur approchée de la pression p_{az} la valeur de la somme des fugacités lue sur le graphique de la figure 5, soit 176 mm Hg. (Le calcul exact de la pression azéotrope donne $p_{az} = 179,4$ mm Hg à 19,90°C). En négligeant ce premier terme, nous obtenons pour l'expression ci-dessus, la valeur numérique 1558 cal/mole, et, finalement :

$$\left(\frac{dx}{dT} \right)_{az} = 0,81 \cdot 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$$

Une erreur de 50 cal/mole sur la chaleur de vaporisation du brome pur entraîne une variation de même signe égale à $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$.

D'après les expériences, entre -0,42°C et 19,90°C, la pente de la corde est égale à $0,93 \cdot 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$; le tableau suivant reproduit les compositions azéotropiques obtenues en présence d'air sous la pression totale d'une atmosphère pour différentes températures :

$t^\circ\text{C}$	-20	-10	0	+20	+57,7
x_{az}	0,82	0,84	0,859	0,878	0,884

Ces points, sauf le premier et le dernier, ont été déterminés directement au cours de nos expériences. Nous avons obtenu le premier point par extrapolation de la courbe composition du liquide-composition de la vapeur à -20°C (la phase solide à cette température apparaît dès 67 % de brome) ; le dernier point a été relevé dans une publication (30).

Pour les applications pratiques, il est avantageux de connaître les pressions azéotropiques en fonction de la température.

La relation différentielle de Clapeyron est applicable aux équilibres de la ligne équititre ; la pression azéotrope peut donc être exprimée en fonction de la température de la même manière que la pression saturante d'un corps pur.

Nous obtenons ainsi la relation :

$$\log_{10} p_{az} \text{ mm Hg} = -2,39968 \cdot \frac{10^3}{T} - 6,1331 \cdot \log_{10} T + 25,5724$$

dont les constantes numériques ont été calculées à partir des valeurs expérimentales suivantes :

$t^\circ\text{C}$	-0,42	19,90	57,7
$p_{az} \text{ mm Hg}$	68,4	179,36	735,6

A la température $t = -10,52^\circ\text{C}$, nous obtenons la valeur théorique $p = 39,6 \text{ mm Hg}$ alors que la valeur expérimentale est $p = 39,8 \text{ mm Hg}$.

De la relation précédente, nous tirons l'expression de la chaleur latente de vaporisation azéotrope :

$$L_{az} = 10.980 - 12,19 \cdot T \text{ cal/mole}$$

A la température $t = 19,90^\circ\text{C}$, nous obtenons la valeur théorique 7.403 cal/mole ; avec les chaleurs latentes partielles utilisées au début de ce paragraphe et le titre azéotrope $x_{az} = 0,878$, nous trouvons $L_{az} = 7.426 \text{ cal/mole}$.

Solution solide diluée du tétrachlorure de carbone dans le brome

Sameshima et Hiramatsu (27) ont déterminé la courbe du liquidus du système brome-tétrachlorure de carbone ; la courbe (fig. 14) passe par un minimum ($x_2 = 0,1726$; $t = -47,6^\circ\text{C}$) et en ce point, il semble qu'il y ait une tangente horizontale.

Cependant, nous ne pouvons pas conclure à la miscibilité totale en phase solide. En effet, à $-47,66^\circ\text{C}$, le tétrachlorure de carbone subit un changement d'état ; les auteurs du diagramme ne faisant pas mention de cette transition, le tracé du liquidus dans le domaine des solutions riches en tétrachlorure de carbone est peu sûr.

C'est aussi pour cette raison que nous ne nous intéresserons qu'aux solutions riches en brome.

A l'aide des données du liquidus, nous calculons en premier lieu la pente de la courbe du solidus au point d'arrêt : $x_2 = 1$; $T = T_2 = 265,9^\circ\text{K}$, température de fusion du brome.

Nous utilisons pour cela une relation du type Schroeder-van Laar ; cette relation s'obtient en écrivant que la variation, lorsqu'on modifie la température, des potentiels chimiques du brome dans les phases solide et liquide en équilibre est la même et on passe ensuite à la limite $x_2 = 1$.

$$[18] \quad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dx}\right)'} = \frac{1}{\left(\frac{dT}{dx}\right)} - \frac{L_2}{RT_2^2}$$

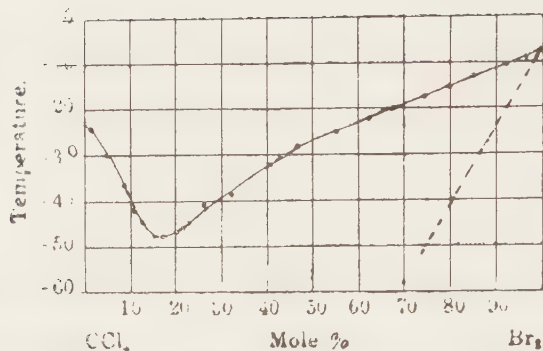


Fig. 14

Liquidus du système brome-tétrachlorure de carbone d'après Sameshima et Hiramatsu (27)

La droite que nous avons tracée en pointillé représente la tangente du solidus au point de fusion du brome.

Dans cette relation, la phase "prime" est la phase solide ; la pente du liquidus est donc représentée par $(\frac{dT}{dx})$ et la pente du solidus par $(\frac{dT}{dx})'$. La grandeur L_2 est l'enthalpie de fusion du brome, laquelle est égale à 2520 cal/mole au voisinage du point triple (7,31).

Les dimensions des expressions $(\frac{dT}{dx})$ sont celles d'une température ; nous pouvons donc mesurer les pentes en degrés Celsius. D'après les données de Sameshima et Hiramatsu, la pente du liquidus au point d'arrêt est de 42°C ; en appliquant la relation [18], nous trouvons pour la pente du solidus en ce même point 169°C.

Sur le diagramme de la figure 14, nous avons tracé (trait pointillé) une droite de pente 169°C passant par le point d'arrêt ; cette droite représente approximativement la ligne du solidus dans le domaine des solutions riches en brome.

Le rapport des pentes du liquidus et du solidus détermine le rapport des solubilités du tétrachlorure de carbone dans le brome solide et le brome liquide, soit :

$$\frac{(\frac{dT}{dx})}{(\frac{dT}{dx})'} = 0,25$$

La solubilité du tétrachlorure de carbone en phase solide est donc loin d'être négligeable.

Coefficient d'activité du tétrachlorure de carbone dans la solution solide

Les données du liquidus et nos résultats expérimentaux vont nous permettre, en second lieu, de calculer le coefficient d'activité du tétrachlorure de carbone dans la phase solide.

Nous nous servirons pour cela de la relation suivante que l'on établit facilement à partir des expressions des potentiels chimiques du tétrachlorure de carbone :

$$\ln \frac{\gamma_1^{\infty'}}{\gamma_1^{\infty}} = \frac{L_1}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] - \ln \frac{\left(\frac{dT}{dx} \right)}{\left(\frac{dT}{dx} \right)'}$$

Dans cette relation, les coefficients d'activité sont définis en prenant comme états de référence les états du corps pur. L'interprétation des autres notations est évidente ; $L_1 = 587$ cal/mole (32) et $T_1 = 250,3^\circ\text{K}$.

Il est nécessaire de connaître la valeur du coefficient d'activité du tétrachlorure de carbone à dilution infinie dans le brome liquide à la température de fusion du brome pur.

Nos mesures à $-0,42^\circ\text{C}$ ont donné : $\ln \gamma_1^{\infty} = 1,129$.

D'après les mesures calorimétriques, l'enthalpie partielle de mélange du tétrachlorure de carbone à dilution infinie est égale à 1014 cal/mole ; elle correspond à une variation du logarithme népérien du coefficient d'activité égale à $5,8 \cdot 10^{-3}$ par degré.

Nous obtenons finalement pour les logarithmes des coefficients d'activité du tétrachlorure de carbone dans les solutions liquide et solide :

$$\begin{array}{ll} \ln \gamma_1^{\infty} = 1,169 & \text{et} \quad \ln \gamma_1^{\infty'} = 2,486 \\ \text{soit} \quad \gamma_1^{\infty} = 3,22 & \text{et} \quad \gamma_1^{\infty'} = 12,0 \end{array}$$

Notre choix des systèmes de référence conduit à un rapport des valeurs de l'activité du soluté dans les phases solide et liquide nécessairement inférieur à l'unité lorsque la température de fusion du soluté est inférieure à celle du solvant. Il n'en est pas de même du rapport des coefficients d'activité ; de fait, nous voyons que leur rapport est nettement supérieur à un.

Conclusion

La miscibilité du système Brome-tétrachlorure de carbone est totale en phase liquide sous la pression atmosphérique à toute température.

La démixtion ne se manifeste probablement que sous pression élevée.

Conformément à la loi de Wreusky, l'azéotrope s'enrichit en brome lorsque la température s'élève. La variation de la composition azéotropique observée est en bon accord avec la variation calculée à partir des données thermodynamiques du système.

Ces mêmes données, associées à des déterminations cryométriques, permettent de montrer qu'aux températures inférieures à la température de fusion du brome, la phase solide en équilibre avec la solution liquide est une phase à deux constituants. La pente du solidus est de 169°C .

CHAPITRE V

INTERPRETATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME

Dans ce chapitre, nous tentons d'interpréter les propriétés thermodynamiques du système à partir d'hypothèses faites sur les propriétés des constituants.

Le dépouillement de l'ensemble des résultats expérimentaux conduit aux expressions suivantes des fonctions thermodynamiques d'excès :

1°. Enthalpie libre de mélange, à 19,90°C :

$$\begin{aligned} G^e &= RT \cdot (x_1 \cdot \ln \gamma_1 + x_2 \cdot \ln \gamma_2) \\ &= x \cdot (1-x) \cdot (366,6 + 99,8 \cdot x + 108,2 \cdot x^2) \end{aligned}$$

2°. Enthalpie de mélange, à 22,85°C :

$$H^e = x \cdot (1-x) \cdot (731,4 + 282,1 \cdot x)$$

3°. Entropie de mélange, à 20°C :

L'enthalpie de mélange varie peu en général avec la température, ceci permet de calculer l'entropie d'excès de mélange à 19,90°C ou au voisinage de 20°C :

$$\begin{aligned} TS^e &= H^e - G^e \\ &= x \cdot (1-x) \cdot (364,8 + 182,3 x - 108,2 x^2) \end{aligned}$$

4°. Volume de mélange, à 20°C :

$$V^e = x \cdot (1-x) \cdot (1,86 + 0,97 \cdot x - 1,06 \cdot x^2)$$

Dans la figure 15, nous avons tracé les courbes des fonctions G^e , H^e et TS^e .

Toutes ces fonctions d'excès sont positives, quelle que soit la composition. Elles présentent toutes une asymétrie que le tableau suivant met en évidence :

	G^e	H^e	TS^e
t = 20°C			
valeur maximum	112,4	219,5	107,4 cal/mole
x_{max}	0,565	0,540	0,520
val. à dil. infin.	g_i^e	h_i^e	TS_i^e
brome	366,6	731,4	364,8 cal/mole
tétrachl. de carb.	574,5	1013,5	439,0 cal/mole

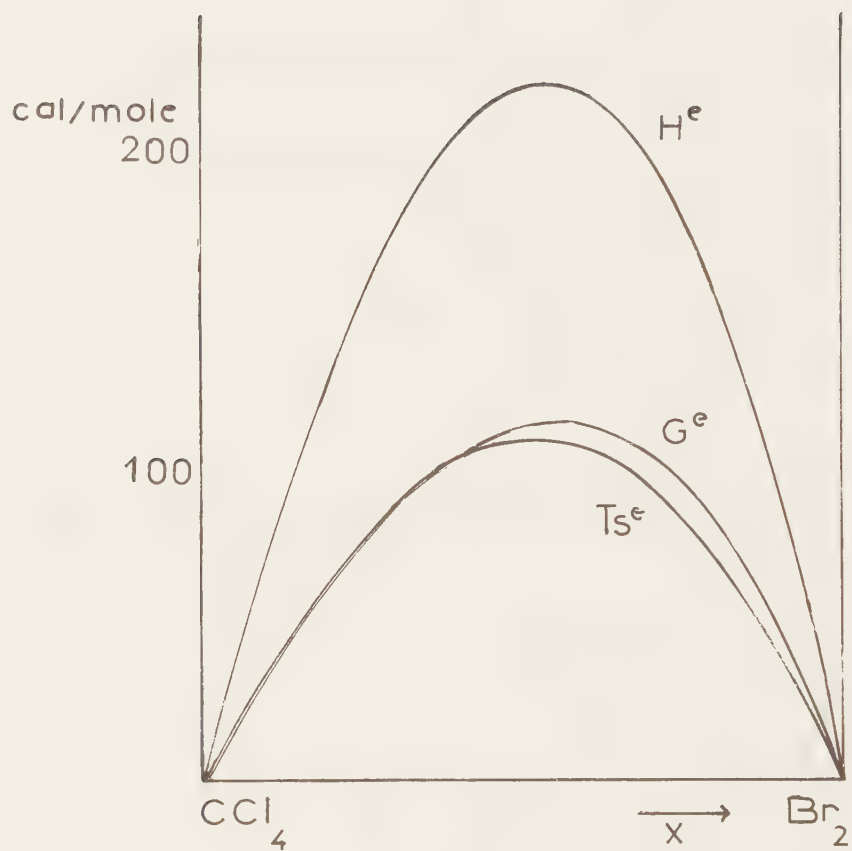


fig.15

Le système est manifestement loin de l'idéalité.

L'entropie d'excès, positive et de valeur relativement élevée, constitue sa propriété la plus remarquable.

Mise en oeuvre de modèles

Un modèle est un procédé théorique qui permet de déduire les propriétés thermodynamiques d'un mélange de certaines hypothèses faites sur les propriétés de ses constituants.

Ces hypothèses concernent des propriétés moléculaires ou des propriétés macroscopiques.

Si les propriétés prévues par le modèle sont conformes aux propriétés déterminées expérimentalement sur le mélange, nous en concluons que les hypothèses faites sur les constituants sont fondées et qu'elles expliquent les propriétés du système.

1 - Le modèle associé idéal

Les spectres d'absorption des solutions d'iode dans le tétrachlorure de carbone et l'hexane présentent vers 3000 Å une faible bande que De Maine (33) pense pouvoir attribuer à la présence de molécules d'iode tétraatomiques. Bien qu'aucune étude de ce genre n'ait été entreprise sur les solutions de brome, nous allons examiner les conséquences d'une éventuelle association partielle du brome pur en molécules tétraatomiques. Nous avons déjà montré qu'une association très importante est exclue. L'hypothèse de l'association partielle est compatible avec l'effet endothermique que l'on observe lors de la dilution du brome par le tétrachlorure de carbone ; cet effet serait une conséquence de la dissociation de la molécule complexe.

Dans l'hypothèse de l'association, le système est ternaire (CCl_4 , Br_2 et Br_4) et les concentrations de Br_2 et Br_4 sont régies par l'équilibre :



que caractérisent les grandeurs thermochimiques : K , constante d'association à pression constante et ΔH , enthalpie molaire de formation de Br_4 .

De plus, nous admettons que ce système obéit aux lois des solutions parfaites et qu'en phase vapeur, le brome est complètement dissocié en molécules biatomiques.

Si nous prenons pour système de référence le brome et le tétrachlorure de carbone dans l'état liquide pur, un calcul facile donne les coefficients d'activité apparents :

$$\gamma_1 = \frac{1}{2(2-x)^2 K} [1 + 4K(2-x) - \sqrt{1 + 4K(2-x)x}] \text{ et } \gamma_2 = \frac{\sqrt{1 + 4K(2-x)x} - 1}{(2-x)x[\sqrt{1 + 4K} - 1]}$$

A dilution infinie, nous obtenons :

$$\gamma_1^\infty = \frac{[\sqrt{1+4K}-1]}{2K} \sqrt{1+4K} \quad \text{et} \quad \gamma_2^\infty = \frac{2K}{\sqrt{1+4K}-1}$$

La valeur du coefficient γ_2^∞ passe de 1 à l'infini lorsque K varie de zéro à l'infini ; le coefficient γ_1^∞ dans ce même domaine de variation de K, passe de 1 à la valeur maximum 2.

Or, nos mesures ont donné pour le coefficient γ_1^∞ :

$$3,09 \text{ à } 0^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad 2,68 \text{ à } 20^\circ\text{C}.$$

Ces valeurs sont nettement supérieures à la valeur maximum 2 qu'implique l'association totale du brome pur en molécules tétraatomiques ; elles sont à plus forte raison incompatibles avec une association partielle du brome pur et il est évident que le modèle ne saurait représenter correctement les propriétés du système étudié.

Nous n'allons cependant pas abandonner immédiatement le modèle à association ; il va nous servir à étayer des considérations générales qui nous seront utiles dans la suite de ce chapitre.

Calculons les enthalpies partielles de mélange à dilution infinie pour ce modèle.

La combinaison des relations fondamentales :

$$h_i^{\text{e}\infty} = -RT^2 \left(\frac{d \ln \gamma_i}{dT} \right)_p \quad \text{et} \quad \Delta H = RT^2 \left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p$$

fournit les expressions :

$$h_1^{\text{e}\infty} = - \frac{[1+2K - \sqrt{1+4K}]}{(1+4K)[\sqrt{1+4K}-1]} \cdot \Delta H \quad \text{et} \quad h_2^{\text{e}\infty} = - \frac{[1+2K - \sqrt{1+4K}]}{\sqrt{1+4K}[\sqrt{1+4K}-1]} \cdot \Delta H$$

L'interprétation de la grandeur $h_2^{\text{e}\infty}$ est connue ; $h_2^{\text{e}\infty}$ représente, au signe près, la chaleur de dissolution d'une mole du constituant 2 pur à dilution infinie. Quant à sa valeur numérique, il est facile de s'assurer que son rapport à l'enthalpie de dissociation $-\Delta H$ est égal au nombre de moles Br_4 contenues dans une mole du constituant 2, c'est-à-dire du brome pur.

L'absorption de la quantité de chaleur $h_2^{\text{e}\infty}$ lors de la dissolution isotherme d'une mole du constituant 2 à dilution infinie est donc due à la dissociation totale, endothermique, du brome associé contenu dans cette mole de constituant 2 et elle fournit directement une mesure de l'enthalpie de formation de Br_4 . Autrement dit, de façon imaginée : le constituant 1, le solvant en grand excès, sert de réceptacle à la mole de constituant 2 dont il assure la dissociation totale et dont il recueille l'énergie de formation.

La grandeur $h_1^{e\infty}$, comme $h_2^{e\infty}$, est une enthalpie molaire de dissolution à composition constante, ici encore à dilution infinie mais l'intuition en saisit moins facilement le sens physique.

On ne voit pas immédiatement, dans ce système idéal, l'origine de l'effet thermique qui se manifeste lors de l'introduction d'une mole du constituant 1, indissociable, dans un grand excès du constituant 2, le solvant. La réaction de dissociation propre au constituant 2 étant le seul processus énergétique que le système soit susceptible de faire jouer, elle doit encore dans le cas du constituant 1 être à l'origine de l'effet thermique de la réaction de dissolution.

De fait, le calcul montre que la dissolution d'une petite quantité du constituant 1, si faible soit-elle, entraîne un léger déplacement de l'équilibre d'association au sein du constituant 2 ; en rapportant la petite quantité de chaleur liée à cette transformation à la quantité de constituant 1 mis en solution, nous obtenons une grandeur de valeur finie, en général non nulle, qui est identique à l'enthalpie molaire $h_1^{e\infty}$ dont nous avons établi l'expression plus haut.

Remarquons, de plus, que $h_1^{e\infty}$, nul pour $K = 0$, passe par un maximum pour $K = 3/4$ et revient à 0 pour K infini ; lorsque K est petit, $h_1^{e\infty}$ et $h_2^{e\infty}$ sont du même ordre de grandeur.

Il importe en tout cas de noter que, si $h_2^{e\infty}$ est bien la mesure d'une propriété énergétique du constituant 2 pur, $h_1^{e\infty}$ pour sa part ne traduit pas une propriété de même nature du constituant 1 pur mais se présente comme une manifestation, un "écho", de la propriété du constituant 2.

Il s'ensuit que dans le cas d'un système régi par des interactions plus complexes que celles du présent modèle, l'enthalpie partielle $h_i^{e\infty}$ peut être la résultante des effets simultanés des constituants 1 et 2 purs.

Ces considérations restent valables pour les autres grandeurs partielles d'excès, par exemple $\ln \gamma_i$, v_i^e , s_i^e ; elles traduisent d'ailleurs un aspect de la relation de Gibbs-Duhem dont on ne retient en général que le contenu purement analytique.

L'interprétation des courbes de fonctions thermodynamiques d'excès ne doit donc être tentée qu'avec beaucoup de prudence. Il est bon par exemple d'établir au préalable un inventaire des ressources énergétiques plausibles du système ; les résultats de l'analyse à laquelle il aura donné lieu peuvent justifier des "fractionnements" de termes d'excès et permettre ainsi des recoupements en vue du contrôle de la validité des hypothèses faites.

Ces considérations trouveront leur application dans ce même chapitre, après l'exposé sur la mise en oeuvre des modèles.

2 - Le modèle régulier de Hildebrand

Le modèle régulier de Hildebrand est défini par son auteur (34) de la manière suivante : lors du transfert à volume constant d'une petite quantité de l'un des constituants d'une solution idéale à une solution régulière de même composition, la variation d'entropie est toujours nulle.

Cette définition est empirique ; en effet, Hildebrand s'est laissé guidé, intuitivement, par les idées suivantes qu'il considèrerait comme pratiquement équivalentes :

- a) désordre maximum dans la distribution des particules de la solution ;
- b) entropie idéale de mélange à volume constant ;
- c) absence d'interaction spécifique, "chimique", entre les constituants de la solution.

Or, c'est l'entropie d'excès de mélange à pression constante que nous avons exprimée analytiquement à partir de nos valeurs expérimentales. Pour comparer les propriétés du modèle et du système, il est donc nécessaire de calculer la variation d'entropie due à la compression qui annule le volume d'excès.

Lorsque V^e est petit, cette variation est obtenue au moyen de la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V$$

Pour des valeurs de V^e quelconques, Scatchard (35) établit une expression de la variation $S_p^e - S_v^e$ plus précise.

Son premier terme est identique à celui que l'on tire de la relation de Maxwell ; le second terme, relativement petit, fait intervenir la dérivée de la compressibilité du mélange par rapport à la température.

Scott (36) établit également une expression de $S_p^e - S_v^e$; elle se distingue de celle de Scatchard par l'utilisation des dérivées de la compressibilité des corps purs par rapport à la température et à la pression.

Le plus souvent, l'équation d'état du mélange ou des corps purs est mal connue et l'on se contente du premier terme que fournit la relation de Maxwell. C'est ce que nous allons faire ici.

En substituant les expressions des coefficients de dilation α et de compressibilité β :

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \quad \beta = - \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dV}{dP}\right)_T$$

dans l'expression de Maxwell, on obtient :

$$S_p^e - S_v^e = \frac{\alpha}{\beta} \cdot v^e$$

À défaut de données plus précises sur les propriétés thermique et mécanique du mélange, nous exprimons les coefficients α et β par des fonctions linéaires de la concentration volumique en utilisant pour le tétrachlorure pur :

$$\alpha \doteq 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ deg}^{-1} \quad \beta = 1,10 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1} \quad (37)$$

et pour le brome pur :

$$\alpha = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ deg}^{-1} \quad \beta = 0,62 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1} \quad (25, 38)$$

Nous portons dans le tableau VI les éléments et les résultats du calcul de l'entropie d'excès de mélange à volume constant S_v^e .

Les valeurs des volumes d'excès V^e (col.1) et des entropies d'excès à pression constante S_p^e (col.3) sont tirées des relations établies aux chapitres III et V. Les valeurs de l'entropie d'excès à volume constant S_v^e (col.4) montrent que la compression réduit l'entropie d'excès de moins de la moitié.

TABLEAU VI

x	(1) V^e	(2) $T.(S_p^e - S_v^e)$	(3) $T.S_p^e$	(4) $T.S_v^e$
0,1	0,18	14,1	34,4	20,3
0,2	0,32	26,4	63,5	37,1
0,3	0,43	36,3	86,0	49,7
0,4	0,50	43,2	100,9	57,7
0,5	0,52	46,6	107,2	60,6
0,6	0,49	46,2	104,5	58,3
0,7	0,42	41,6	92,3	50,7
0,8	0,31	32,7	70,6	37,9
0,9	0,17	19,1	39,7	20,6

La dérivation par rapport au titre x de la grandeur $S_p^e - S_v^e$ conduit (39) à l'expression de la variation des entropies partielles d'excès par compression jusqu'à $V^e = 0$.

$$\text{A dilution infinie : } s_{ip}^e - s_{iv}^e = \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)_j v_i^e$$

Avec les valeurs numériques des chapitres III et V, les résultats sont les suivants :

	(1) v_i^e	(2) $T.(s_{ip}^e - s_{iv}^e)$	(3) $T.s_{ip}^e$	(4) $T.s_{iv}^e$
pour CCl_4	1,77	221,2	439,0	217,8
pour Br_2	1,86	146,6	364,8	218,2

les volumes étant toujours exprimés en ml/mole et les produits T.s en cal/mole.

Ces résultats montrent que les valeurs des entropies partielles d'excès (col.4) à dilution infinie sont restées très importantes malgré la compression jusqu'au retour au volume initial des constituants.

A ce stade des calculs, de nombreux auteurs et parmi eux Hildebrand, appliquent au terme entropique d'excès une correction tenant compte des volumes molaires des constituants liquides purs.

D'après des études théoriques de Guggenheim, Flory, Huggins, Longuet-Higgins et d'autres auteurs, la valeur d'excès à volume constant de l'entropie de mélange de polymères et monomères est positive ; ces études se fondent, le plus souvent, sur le dénombrement des configurations de particules à n segments et de particules à un segment distribuées sur un réseau fictif. Le calcul montre que l'entropie "configurationnelle" de mélange croît avec le nombre n de segments du polymère et qu'elle est toujours supérieure à l'entropie configurationnelle idéale liée au mélange de particules à un segment.

Cette entropie d'excès, purement configurationnelle, est donc toujours positive.

Les expressions de l'entropie d'excès proposées par les théoriciens contiennent le nombre n qui est parfois remplacé par le rapport des volumes molaires ; une transformation de l'expression obtenue fait apparaître les concentrations volumiques molaires z_i . Une des relations les plus simples est la suivante :

$$S^e = R. \left(x_1 \cdot \ln \frac{x_1}{z_1} + x_2 \cdot \ln \frac{x_2}{z_2} \right)$$

Pour n grand et des concentrations faibles de polymères, cette relation permet des prévisions satisfaisantes (cas des solutions caoutchouc-benzène et de certains mélanges d'hydrocarbures).

Pour n petit, la prévision de l'effet de volume est très mauvaise (cas des mélanges de dimères et monomères).

Certains auteurs se sont laissés tenter par l'application de cette correction aux mélanges de particules compactes ; ces systèmes échappent naturellement au calcul des distributions sur réseau. Bien que les corrections de ce genre se trouvent fréquemment dans les publications et soient d'usage courant, il semble difficile de les justifier.

Rappelons, dans ce même ordre d'idées, les conclusions d'une étude effectuée par A. Münster (40) sur des solutions de polymères globulaires. Par une retouche des configurations de polymères linéaires distribués sur un réseau fictif, A. Münster montre que l'entropie configurationnelle d'excès de solutions de polymères globulaires est très nettement inférieure à l'entropie d'excès des solutions de polymères linéaires de même degré de polymérisation ; cette entropie reste cependant positive.

Des expériences faites sur des protéines globulaires ont confirmé qualitativement ces résultats.

Signalons aussi que vers 1960, après l'apparition de nouveaux solvants caractérisés par des volumes molaires très importants et des particules compactes, Hildebrand et d'autres auteurs (41) effectuent des mesures d'entropie de dissolution montrant que l'effet de volume est en réalité négligeable.

Nous ne ferons donc pas la correction d'effet de volume.

Les valeurs d'excès de l'entropie de mélange à volume constant (tabl. VI) et à dilution infinie étant significativement différentes de zéro, nous concluons que le système brome-tétrachlorure ne se conforme pas au modèle régulier défini par Hildebrand.

Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'application de la correction mentionnée plus haut ne modifie pas cette conclusion ; le calcul montre en effet que les valeurs d'excès restent positives.

3 - Le modèle de van Laar.

Comme de nombreux physico-chimistes du début du siècle, van Laar s'est préoccupé de trouver le lien entre les pressions partielles au-dessus des mélanges et les propriétés des liquides purs.

Se servant de l'équation de van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT$$

van Laar (42) essaye de jeter un pont entre ces deux types de données expérimentales.

Il détermine en premier lieu l'énergie de mélange U_m en admettant que les constituants purs et le mélange ont les propriétés d'un fluide de van der Waals. Pour la commodité des calculs, il ne retient que les cas des mélanges effectués à température et pression constantes sans variation de volume.

Cette restriction lui permet de substituer l'enthalpie d'excès H^e à l'énergie de mélange U_m .

Van Laar calcule ensuite l'enthalpie libre de mélange G_m et pour cela, il remplace dans l'expression classique de l'entropie d'un gaz le volume V par le volume libre $(V - b)$ du fluide de van der Waals.

En passant par dérivation aux grandeurs partielles, van Laar (43) constate que, si les valeurs respectives des constantes a_i et b_i des constituants purs sont suffisamment voisines, les grandeurs que nous appelons aujourd'hui les valeurs d'excès de l'enthalpie et de l'enthalpie libre de mélange sont égales.

Il en résulte la suite des égalités :

$$u_{im}(a, b) = h_i^e = g_i^e = RT \cdot \ln \gamma_i$$

Il reste à préciser l'expression de $u_{im}(a, b)$; pour cela, van Laar utilise la relation classique suivante :

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V - P$$

soit, pour un fluide de van der Waals :

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = \frac{a}{V^2}$$

L'énergie de mélange d'une solution s'écrit alors :

$$U_m = - \frac{a_m}{V_m} + x \frac{a_1}{V_1} + x_2 \frac{a_2}{V_2}$$

Dans cette expression, l'indice m se rapporte au mélange.

En tenant compte encore des hypothèses suivantes :

- 1) hypothèses de van der Waals relatives aux constantes a et b d'un mélange de fluides :

$$a_m = a_1 x^2 + 2 a_{12} x_1 x_2 + a_2 x_2^2$$

$$b_m = b_1 x_1 + b_2 x_2$$

- 2) hypothèse de D. Berthelot sur la valeur du coefficient mixte :

$$a_{12}^2 = a_1 \cdot a_2$$

- 3) hypothèse du mélange sans variation de volume à pression constante :

$$V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2$$

- 4) hypothèse des densités maxima des liquides :

$$V_i = b_i \quad (i = 1, 2 \text{ et } m)$$

la calcul conduit finalement à la relation :

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2}{(x_1 + r x_2)^2} \cdot \frac{(b_2 a_1^{\frac{1}{2}} - b_1 a_2^{\frac{1}{2}})^2}{RT b_1^3}$$

et à une relation analogue pour le coefficient d'activité du deuxième constituant. Dans ces expressions, r est égal au rapport b_2/b_1 .

Il suffit donc de connaître les valeurs des constantes de van der Waals a_1 , b_1 , a_2 et b_2 des liquides purs pour être à même de calculer les coefficients d'activité et l'enthalpie libre G^e .

Néanmoins, l'accord des valeurs calculées avec les valeurs expérimentales n'est vraiment satisfaisant que si les hypothèses faites sont simultanément vérifiées et s'il n'y a pas de compensations fortuites.

Nous avons vu que van Laar est amené à négliger dans ses calculs la valeur d'excès de l'entropie de mélange à volume constant ; pour pouvoir appliquer le modèle avec succès, il est donc nécessaire que le système étudié soit conforme au modèle régulier de Hildebrand.

C'est bien ce que constate Hagège (44) au cours de l'étude systématique d'une série d'alliages : lorsque le modèle régulier ne convient pas, le modèle de van Laar ne convient guère mieux.

Le système brome-tétrachlorure de carbone n'étant pas conforme au modèle régulier, nous n'essayons pas l'ajustement du modèle de van Laar à nos résultats expérimentaux.

Nous allons même montrer que l'expression de l'énergie de mélange $U_m(a, b)$ utilisée par van Laar pour établir son modèle ne traduit pas les propriétés de notre système.

En tenant compte des hypothèses mentionnées plus haut, nous trouvons par un calcul facile les expressions du maximum de $U_m(a, b)$ considéré comme fonction du titre x :

$$U_{\max} = \frac{b_1 b_2}{(b_1^{\frac{1}{2}} + b_2^{\frac{1}{2}})^2} \cdot \left(\frac{a_1^{\frac{1}{2}}}{b_1} - \frac{a_2^{\frac{1}{2}}}{b_2} \right)^2$$

et du titre correspondant :

$$x_{\max} = \frac{b_1^{\frac{1}{2}}}{b_1^{\frac{1}{2}} + b_2^{\frac{1}{2}}}$$

Pour passer aux applications numériques, il est nécessaire de faire un choix parmi diverses déterminations de a_i et b_i .

Dans l'esprit de l'auteur du modèle, il convient d'utiliser les valeurs de a_i et b_i définies par l'état critique :

$$a_i = 3 p_i^c (V_i^c)^2 \quad \text{et} \quad b_i = \frac{V_i}{3}$$

Avec les constantes suivantes :

pour le tétrachlorure de carbone : $p^c = 45 \text{ atm}$ $V^c = 275,7 \text{ ml}$

pour le brome : $p^c = 102 \text{ atm}$ $V^c = 135,4 \text{ ml}$

nous trouvons :

$$a_1 = 10,26 \cdot 10^6 \text{ atm/ml}^2 \quad b_1 = 91,9 \text{ ml}$$

$$a_2 = 5,61 \cdot 10^6 \text{ atm/ml}^2 \quad b_2 = 45,1 \text{ ml}$$

soit pour les valeurs de $U_{\max}$ et $x_{\max}$:

$$U_{\max} = 59,4 \text{ cal/mole} \quad x_{\max} = 0,588.$$

Nos valeurs expérimentales, à pression constante, sont les suivantes (v. début de ce chapitre)

$$H_{\max}^e = 219,5 \text{ cal/mole} \quad x_{\max} = 0,540$$

et à volume constant, en appliquant une correction de compression de 48 cal/mole :

$$U_{\max, \text{ expér. }} = 172 \text{ cal/mole.}$$

L'expression de U_m utilisée par van Laar convient donc très peu si on y introduit les valeurs a_i et b_i définies par l'état critique.

Certains auteurs remplacent les constantes b par les valeurs des volumes molaires V_i des liquides purs. Cette substitution motive le plus souvent l'utilisation du modèle de van Laar.

Dans ce cas, avec les données $V_1 = 96,5 \text{ ml/mole}$ et $V_2 = 51,2 \text{ ml/mole}$ (v. chapitre III), nous obtenons :

$$U_{\max} = 36,0 \text{ cal/mole} \quad , \quad x_{\max} = 0,579$$

D'autres auteurs donnent la préférence aux valeurs de a_i déterminées non pas par l'état critique des fluides purs, mais par l'état des fluides dans les conditions propres à l'expérience de mélange, c'est-à-dire le plus souvent dans l'état liquide à température et pression ordinaires.

La relation fondamentale :

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = T \cdot \left(\frac{dP}{dT} \right)_V - P$$

conduit en effet dans le cas d'un fluide obéissant à l'équation de van der Waals à la relation :

$$\frac{\alpha}{V^2} = T \cdot \frac{\alpha}{\beta} - P$$

qui permet le calcul des constantes a_i au moyen des coefficients de dilatation α et de compressibilité β des liquides.

Avec les valeurs des coefficients α et β déjà utilisées dans ce chapitre pour le calcul de l'entropie d'excès à volume constant, nous trouvons cette fois :

$$a_1 = 30,26 \text{ atm/ml}^2 \quad \text{et} \quad a_2 = 13,53 \cdot 10^6 \text{ atm/ml}^2$$

$$U_{\max} = 79,9 \text{ cal/mole}$$

Si enfin nous combinons les valeurs de a_i relatives aux conditions de l'expérience et les valeurs de b_i estimées au moyen des volumes molaires, nous trouvons :

$$U_{\max} = 65,5 \text{ cal/mole}$$

Nous voyons donc que, quel que soit le choix des valeurs des constantes a_i et b_i de van der Waals, l'expression $U_m(a, b)$ de l'énergie de mélange mise par van Laar à la base de son modèle ne permet pas de retrouver, même de façon approximative, nos valeurs expérimentales.

Le modèle de van Laar ne peut donc être utilisé comme schéma des propriétés de notre système.

Recherche des propriétés du brome et du tétrachlorure de carbone susceptibles d'expliquer les propriétés du mélange.

Des trois modèles que nous venons de mettre en oeuvre, aucun ne semble vraiment convenir ; des raisons précises ont cependant inspiré leur choix.

Nous avons choisi le premier modèle pour contrôler l'hypothèse de la dissociation endothermique du brome.

Cette hypothèse ne convenant pas, nous avons essayé le modèle des interactions non-spécifiques, c'est-à-dire le modèle régulier.

L'échec de cette nouvelle tentative nous incite ensuite à essayer un modèle qui tienne compte de la différence de taille des constituants du système étudié. Le modèle de van Laar s'avère nettement insuffisant.

A ce stade de la mise en oeuvre des modèles, il est donc nécessaire de dégager le type de propriété susceptible de conduire à un ensemble de valeurs d'excès analogue à celui que nous observons.

Avec une bonne approximation, nous pouvons admettre que la molécule de tétrachlorure de carbone est sphérique et que son potentiel d'interaction est de symétrie sphérique. La molécule est dénuée de moment dipolaire et isotrope, mais polarisable.

Au contraire, la molécule de brome, formée de deux atomes, est ellipsoïdale ; son moment dipolaire est encore nul et il existe une polarisabilité de symétrie ellipsoïdale.

Possibilité de la formation d'un complexe mixte

La molécule de tétrachlorure de carbone ne se solvate pratiquement jamais, sauf en présence de groupes polaires forts.

Avec les composés non polaires, le tétrachlorure de carbone ne forme pas de composés d'addition ; on ne connaît qu'une exception, celle du complexe 1-1 l'associant au benzène (45) et que l'on a réussi à faire cristalliser.

La comparaison des spectres d'absorption du brome gazeux et du brome en solution dans le tétrachlorure de carbone ne révèle aucune formation de complexe (46) ; en effet, on n'observe pas de déplacement marqué des bandes d'absorption.

Briegleb (47) note l'analogie de comportement de l'iode et du brome vis-à-vis des solvants. La solution de l'iode dans le tétrachlorure de carbone a fait l'objet de nombreuses études d'absorption ; le déplacement du maximum d'absorption (situé dans le visible à 5220 Å dans l'état gazeux) est de l'ordre d'une cinquantaine d'Angströms, ce qui est très faible, et l'on ne signale pas de complexe iode-tétrachlorure de carbone.

Par ailleurs, l'examen du liquidus du binaire brome-tétrachlorure de carbone (27) n'apporte aucun élément favorable à l'hypothèse de l'existence d'un complexe.

La possibilité de la formation d'un complexe semble donc pouvoir être exclue.

Remarquons que de toutes façons l'hypothèse de la formation d'un composé ne suffit pas pour expliquer les propriétés du système ; une telle interaction des constituants ne peut contribuer que par un terme entropique négatif à l'entropie d'excès globale et il en est de même si l'un des constituants exerce une action d'orientation sur les particules du deuxième constituant (cas de la solvation).

Hypothèse de l'état ordonné de l'un des constituants liquides purs.

En revanche, les propriétés du système s'expliquent pour une grande part si l'action de l'un des constituants conduit au "brouillage" de l'orientation des particules de l'autre constituant. On est alors obligé d'admettre que les particules de ce deuxième constituant sont orientées dans le liquide pur et que leur rotation y est gênée.

Dans ce cas, la valeur d'excès de l'entropie de mélange mesure l'accroissement du désordre résultant d'une désorientation plus ou moins importante des molécules initialement orientées dans le liquide pur.

Le tétrachlorure de carbone, en première approximation, est un liquide normal, à particules sphériques et isotropes. Dans ce liquide, l'orientation des axes des particules est pratiquement désordonnée.

Les molécules de brome, au contraire, de forme allongée, peuvent se prêter à un arrangement relativement compact, ce qui impose, grossièrement, une orientation commune des grands axes des particules. Dans ce cas, la relative compacité du milieu restreint la rotation de la particule ; plus précisément, son axe instantané de rotation ne décrit qu'un petit angle solide.

De fait, l'étude de la structure du brome liquide apporte des éléments favorables à cette hypothèse.

En 1962, G. Caglioti et F.P. Ricci (48) entreprennent une des premières études par diffraction de neutrons sur des liquides polyatomiques et ils établissent la courbe de distribution radiale du brome à 23°C sous la pression atmosphérique.

Le premier pic de cette courbe correspond bien à la distance Br-Br intramoléculaire 2,29 Å observée pour l'état gazeux ou solide, mais à la place du deuxième pic, très large, que prévoit la théorie dans le cas de la libre rotation en milieu liquide, les auteurs observent une série de petits pics dont ils montrent l'étroite corrélation avec la distribution des molécules dans le brome à l'état solide.

D'après leurs auteurs, ces mesures montrent que la rotation des molécules dans le liquide est gênée et que sur de courtes distances subsiste la distribution

légèrement relâchée, du réseau cristallin du brome solide.

G. Caglioti et F.P. Ricci, par des considérations sur la densité du liquide (48) étayent très solidement l'hypothèse de la rotation gênée des molécules de brome. La connaissance des distances Br-Br intermoléculaires ($2,96 \text{ \AA}$) et intramoléculaires ($2,29 \text{ \AA}$) permet de calculer le volume minimum ($76,5 \text{ \AA}^3$) que nécessite la libre rotation de la molécule. En utilisant l'empilement de sphères le plus compact (réseau cubique à faces centrées ou hexagonal compact), on détermine un volume moléculaire minimum théorique égal à $62 \text{ cm}^3/\text{mole}$. Le volume moléculaire réel du brome est $51,4 \text{ cm}^3/\text{mole}$. Le volume dont disposent les molécules de brome dans le liquide pur ne permet donc pas la libre rotation.

Un troisième argument en faveur de notre hypothèse est apporté par l'étude énergétique de la vaporisation du brome liquide. Pour cela, nous allons comparer l'entropie de vaporisation du brome liquide et l'entropie de vaporisation d'un liquide normal.

La règle de Trouton veut que l'on prenne les deux liquides à leur point d'ébullition mais l'état du brome à cette température peut fort bien être plus désordonné que son état à la température fixée pour l'étude de ses propriétés, c'est-à-dire à 20°C .

Divers auteurs modernes ont proposé des conditions de comparaison évitant cette difficulté. Le liquide à étudier est toujours vaporisé, sous la pression saturante, à la température d'expérience ; cependant leur choix de la température de vaporisation du liquide de référence varie. Hildebrand vaporise les deux liquides sous la même pression saturante, de façon à obtenir le même volume molaire de vapeur.

C'est cette dernière méthode que nous utilisons.

D'après les données des chapitres précédents, il faut vaporiser le tétrachlorure de carbone que nous choisissons comme liquide de référence à $36,0^\circ \text{C}$ pour que le volume molaire de sa vapeur soit égal à celui de la vapeur du brome vaporisé à $19,90^\circ \text{C}$.

Nous trouvons ainsi une différence d'entropie de vaporisation positive, égale à $1,13 \text{ u.e.}$, soit $TS^e = 330 \text{ cal/mole}$.

Cette différence est une mesure de l'énergie qu'il faut fournir au liquide partiellement ordonné pour en faire un liquide normal.

Cette différence mesure aussi l'énergie qu'il faut fournir aux molécules biatomiques de brome pour assurer leur libre rotation après les avoir suffisamment éloignées les unes des autres comme dans un gaz que l'on amène à faible pression.

D'après la définition des grandeurs thermodynamiques d'excès, cette différence mesure également les fractions de la valeur d'excès de l'entropie partielle Ts_i^e et de l'enthalpie partielle h_i^e qui sont liées à la seule mise en rotation du brome à dilution infinie dans un solvant inerte, normal.

La comparaison de cette quantité d'énergie, 330 cal/mole, avec la valeur expérimentale de Ts_2^e relative au brome à dilution infinie, soit 365 cal/mole, fait apparaître une concordance satisfaisante.

S.E. Wood fait déjà (49) un tel rapprochement entre les valeurs d'excès de l'entropie de vaporisation d'une part et de l'entropie de mélange à dilution infinie d'autre part ; nous y revenons à la fin de ce chapitre.

L'énergie exigée par la mise en rotation du brome est fournie au mélange, sous pression constante, par le milieu extérieur ; cette quantité d'énergie contribue donc à l'enthalpie partielle d'excès h_2^e qui est égale à 731 cal/mole et, comme on le voit, en représente la moitié.

Le terme complémentaire de l'enthalpie d'excès partielle à dilution infinie, environ 350 cal/mole, représente très vraisemblablement le travail des forces d'interaction s'exerçant sur les centres de gravité des particules au cours de la dispersion.

Interprétation des propriétés thermodynamiques des solutions de tétrachlorure de carbone à dilution infinie dans le brome

Nous venons d'étudier, qualitativement, le lien entre les propriétés du brome pur et les valeurs d'excès des fonctions thermodynamiques des solutions du brome à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone. Nous examinons maintenant les propriétés des solutions de tétrachlorure de carbone à dilution infinie dans le brome ; nous nous reportons pour cela au diagramme des fonctions d'excès (fig. 15) et au tableau du début de ce chapitre.

Nous voyons que l'entropie d'excès du tétrachlorure de carbone ($Ts_1^{e\infty} = 439$ cal/mole à 20°C) est loin d'être négligeable.

Bien que le tétrachlorure de carbone soit un liquide normal, c'est-à-dire non ordonné, l'interprétation de cette valeur d'excès est aisée. En effet, d'après les considérations développées à l'occasion du modèle associé, cette valeur d'excès est liée au phénomène qui est à l'origine de l'entropie d'excès à dilution infinie de l'autre constituant, c'est-à-dire du brome.

Le sens physique de cette interprétation est vraisemblablement le suivant. A dilution infinie, chaque molécule de tétrachlorure de carbone est isolée au sein d'un groupe de molécules de brome ; la présence de cette molécule de tétrachlorure de carbone perturbe l'arrangement compact des molécules de brome et crée des espaces morts dont ces dernières profitent pour amplifier leur mouvement de rotation. La quantité d'énergie absorbée ainsi par chacune des molécules de brome est sans doute peu importante, mais le nombre de molécules de brome constituant l'entourage de chaque molécule de tétrachlorure de carbone est élevé (une dizaine environ). L'effet énergétique lié à la présence de chaque molécule de tétrachlorure de carbone peut être très important et il en est de même des valeurs d'excès molaires.

La précision de nos déterminations expérimentales n'étant pas très grande, surtout dans ce domaine des mélanges riches en brome, nous ne cherchons

pas à donner un sens au fait que les entropies d'excès respectives du brome et du tétrachlorure de carbone sont différentes : 365 et 439 cal/mole. A priori, d'après notre interprétation, rien ne s'oppose à une telle différence.

Jusqu'ici, pour ne pas compliquer l'exposé, nous avons admis que le tétrachlorure de carbone est un liquide normal. En fait, une étude aux rayons X de la structure du tétrachlorure de carbone liquide et un calcul de son excès d'entropie de vaporisation montrent que l'orientation des molécules n'est pas complètement désordonnée (49, 50).

Par comparaison avec l'argon liquide (49), l'excès d'entropie de vaporisation du tétrachlorure de carbone a été trouvé égal à 0,14 u.e., soit, pour T_s^e , 40 cal/mole environ.

En principe, nous devrions corriger par addition de 40 cal/mole la valeur de l'excès d'entropie de vaporisation du brome utilisée jusqu'ici puisque celle-ci se rapporte au tétrachlorure de carbone comme liquide de référence. En fait, les valeurs des entropies que nous avons à comparer sont d'une précision qui est de l'ordre de cette correction ; l'interprétation des fonctions d'excès ne serait pas modifiée par ce changement des valeurs numériques.

Compression isotherme et variation de l'entropie de mélange

Au cours de sa compression isotherme, un liquide pur cède au milieu extérieur une quantité de chaleur très importante par rapport au travail qu'il en reçoit. L'entropie cédée par le liquide provient essentiellement du travail des forces intérieures, c'est-à-dire du travail de la pression interne.

Considérons une solution diluée de brome (1 à 2 % par exemple) dans le tétrachlorure de carbone.

Dans une telle solution, que nous supposons réalisée à pression constante, nous pouvons distinguer deux types de domaines :

les domaines du premier type qui sont centrés, chacun, sur une molécule de brome en libre rotation et comprennent une ou deux couches des molécules de tétrachlorure de carbone avoisinantes.

les domaines du deuxième type qui ne contiennent que des molécules de tétrachlorure de carbone. Les forces d'interaction entre les particules de même espèce ou d'espèce différente étant des forces à faible rayon d'action, le tétrachlorure de carbone enfermé dans les domaines du deuxième type a toutes les propriétés du solvant pur sous la pression extérieure.

Nous comprimons ensuite cette solution ; ceci se traduit par un accroissement de pression sur tous les domaines que nous venons de définir.

Pour une solution infiniment diluée en brome, nous l'avons vu, la variation d'entropie partielle est :

$$s_{2v}^e - s_{2p}^e = - \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)_1 \cdot v_2^e$$

L'entropie cédée au milieu extérieur provient des domaines des deux types. En effet, bien qu'il soit impossible de préciser de quelle façon se répartissent les contributions de chaque type de domaine, il est très vraisemblable que les domaines centrés sur les molécules de brome ne sont pas les seuls à céder de l'entropie.

Ceci signifie que la variation de l'entropie partielle du brome au cours d'une compression ne mesure pas la variation d'entropie liée à la restriction de la liberté de rotation.

Il en est encore de même lorsque la compression est suffisamment importante pour faire disparaître le volume d'excès.

Il est donc assez illusoire de vouloir interpréter les valeurs d'excès des entropies partielles de mélange à volume constant ; cette conclusion ne surprend pas si on se souvient que la notion de volume idéal n'a pas de sens physique à l'échelle moléculaire lorsque les particules ont des tailles et des formes différentes.

Comme il est difficile de connaître les phénomènes liés à la compression, en particulier ceux liés à la compression ramenant les mélanges au volume initial des constituants, il semble plus intéressant de porter son attention sur les mélanges réalisés à pression constante ; dans le cas des solutions diluées par exemple, on a l'avantage de retrouver le solvant sous sa pression interne initiale.

Le modèle de A. Münster

En 1950, A. Münster (51) construit un modèle qui tient compte de l'arrangement ordonné préexistant dans l'un des constituants purs (constituant 2) et de la perturbation de cet arrangement par l'addition de l'autre constituant (constituant 1).

Il admet que les particules se répartissent sur un réseau quasi-cristallin de coordinance moyenne z ; chaque particule, de forme à peu près sphérique, occupe une seule place du réseau.

De plus, les particules 2 sont susceptibles de deux orientations, α et β ; les énergies d'interaction $w_{\alpha\alpha}$ et $w_{\beta\beta}$ sont égales et définissent l'énergie d'orientation w_{or} .

Ces hypothèses sont, pour une part, celles du modèle imaginé par Ising pour interpréter les propriétés ferromagnétiques des solides purs.

A. Münster admet aussi que l'énergie d'interaction w entre les molécules du constituant 1 et les molécules du constituant 2 ne dépend pas de l'orientation de ces dernières. La proximité de particules du constituant 1 diminue donc l'effet d'orientation réciproque des particules 2 avoisinantes et réduit ainsi le degré d'ordre.

Le traitement statistique de ces hypothèses conduit aux expressions des fonctions d'excès :

$$G^e = \frac{z}{4} \cdot x_1 \cdot x_2 \left\{ -2w - w_{or} \left(1 - \frac{w_{or}}{4RT} \right) - w \cdot \frac{(2w + w_{or})}{2RT} \cdot x_1 \cdot x_2 + w_{or} \frac{(2w + w_{or})}{4RT} \cdot x_2^2 \right\}$$

$$H^e = \frac{z}{4} \cdot x_1 \cdot x_2 \left\{ -2w - w_{or} \left(1 - \frac{w_{or}}{2RT} \right) - w \cdot \frac{(2w + w_{or})}{RT} \cdot x_1 \cdot x_2 + w_{or} \frac{(2w + w_{or})}{2RT} \cdot x_2^2 \right\}$$

Il suffit de déterminer expérimentalement l'une des fonctions d'excès pour être à même de calculer les deux paramètres énergétiques w et w_{or} si le nombre de coordination z est connu ; la valeur de la deuxième fonction d'excès s'en déduit sans difficultés.

En 1950, A. Münster (51) utilise son modèle pour expliquer les propriétés du système benzène-cyclohexane. D'après l'étude aux rayons X, le benzène pur n'est pas un liquide normal ; les cycles benzéniques sont vraisemblablement distribués selon des plans parallèles. Qualitativement, le modèle reproduit de façon satisfaisante les fonctions thermodynamiques d'excès, en particulier l'entropie d'excès positive. Les hypothèses de base du modèle étant assez rudimentaires, il n'est pas étonnant que la concordance quantitative soit mauvaise.

Dans le cas de notre système, le nombre de coordination passe de 8 (brome pur) à 12 (tétrachlorure de carbone pur) dans l'ensemble du domaine des compositions. Une bonne concordance est donc exclue *a priori*.

La figure 16 reproduit les courbes des fonctions suivantes :

- enthalpie H^e d'après l'expression de Münster ajustée à nos valeurs calorimétriques en choisissant z égal à 10 ; l'ajustement conduit aux valeurs des paramètres $w = + 88$ cal/mole et $w_{or} = - 374,7$ cal/mole ;

- enthalpie libre G^e calculée au moyen de l'expression de Münster à partir des valeurs de w et de w_{or} obtenues ci-dessus.

Pour la comparaison, nous portons également dans ce diagramme les points expérimentaux G^e déterminés au moyen des fugacités.

En utilisant le modèle de façon empirique, c'est-à-dire en ajustant simultanément H^e et G^e , nous obtenons un couple de valeurs $w = + 300$ cal/mole et $w_{or} = - 615$ cal/mole qui permettent une reproduction assez satisfaisante des fonctions d'excès observées (fig. 17).

Les solutions d'iode de Hildebrand et le système brome-tétrachlorure de carbone

J.H. Hildebrand a élaboré la notion de solution "régulière" au cours de l'étude des solutions violettes de l'iode ; celles-ci servent à illustrer, de façon classique, la notion de "régularité" des systèmes.

Il est évidemment surprenant que le mélange brome-tétrachlorure de carbone ne se conforme pas au type régulier.

G^e d'après Modèle de Münster

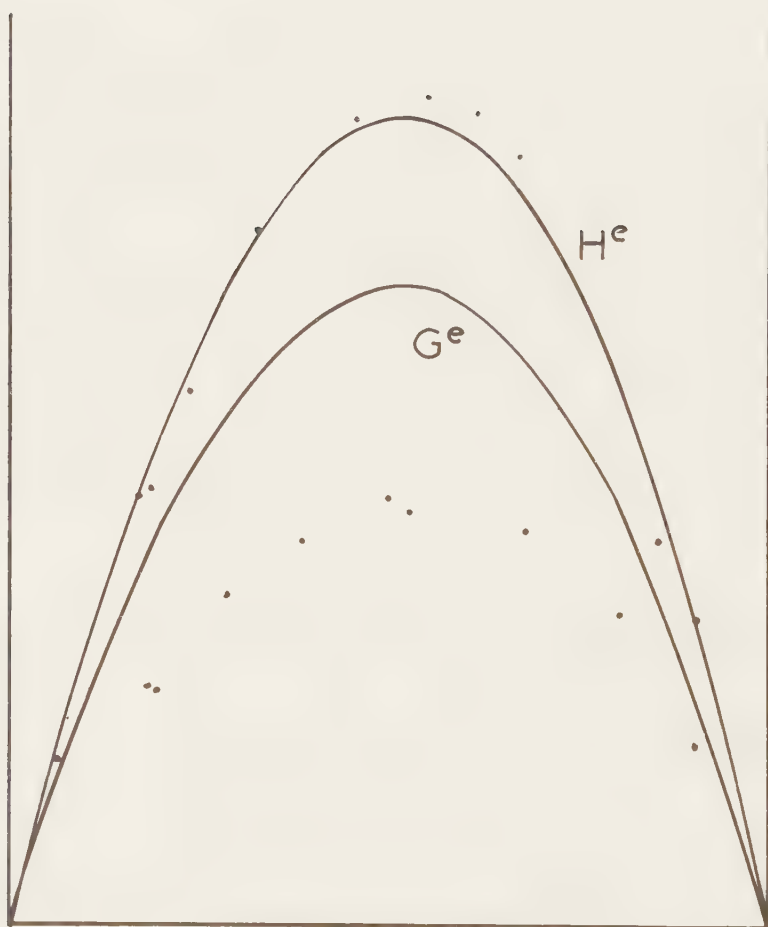


fig.16

Modèle de Münster

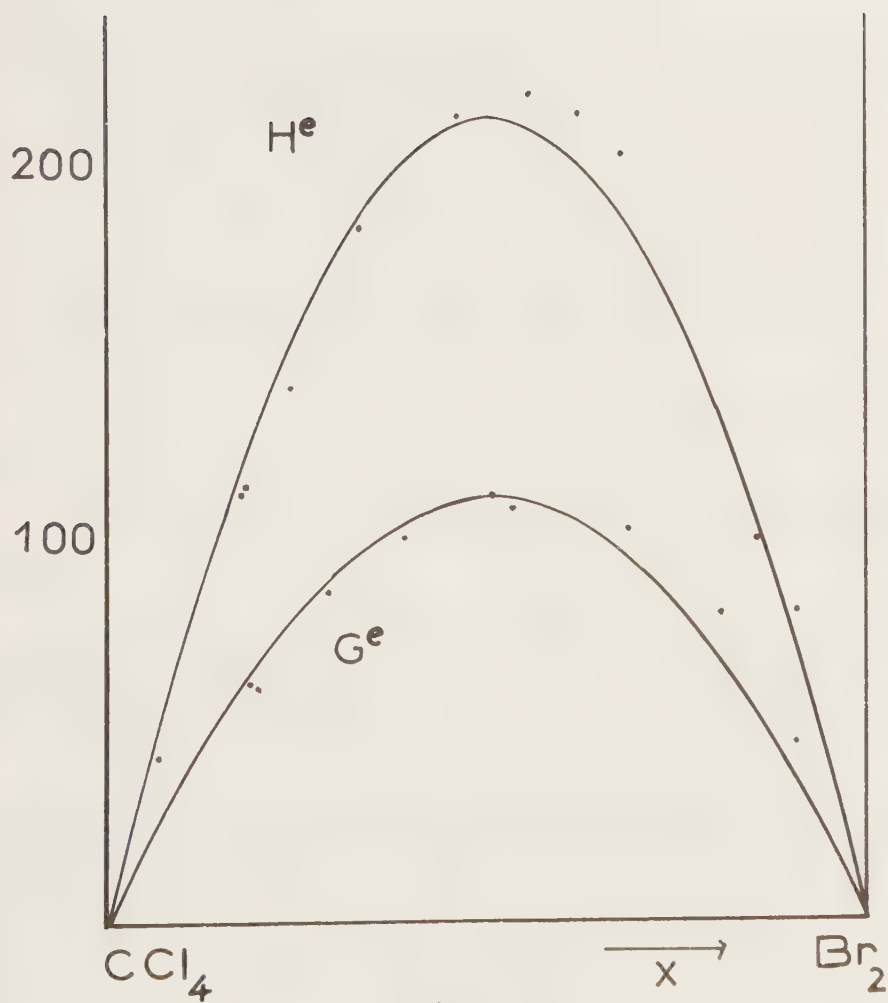


fig.17

Pour dégager les raisons de ce désaccord, nous exposons brièvement le travail effectué par l'école de Hildebrand sur les solutions d'iode.

L'iode n'étant totalement miscible avec aucun solvant dans les conditions ordinaires, Hildebrand entreprend d'en déterminer l'entropie d'excès de mélange au moyen de la mesure de la solubilité en fonction de la température.

Il effectue le calcul de la manière suivante (52) :

l'entropie partielle de dissolution de l'iode solide, à pression constante, est définie par la dérivée de l'enthalpie libre partielle de la réaction :

$$s_2 - s_2^s = \left[\frac{d(g_2 - G_2^s)}{dT} \right]_{P,x} - \left[\frac{d(g_2 - G_2^s)}{d \ln x} \right]_{P,T} + \left(\frac{d \ln x}{dT} \right)_{P,sat}$$

où x est le titre molaire de l'iode.

Si la solution est en équilibre avec de l'iode solide pur, la variation de l'enthalpie libre partielle peut s'exprimer au moyen de l'activité de l'iode dissous :

$$\left(\frac{d(g_2 - G_2^s)}{d \ln x} \right)_{T,P} = RT \left(\frac{d \ln a_2}{d \ln x} \right)_{T,P}$$

et l'entropie de dissolution de l'iode solide devient :

$$s_2 - s_2^s = R \cdot \left(\frac{d \ln x}{d \ln T} \right)_{P,sat} - \left(\frac{d \ln a_2}{d \ln x} \right)_{P,T}$$

Dans cette expression, la valeur de la première dérivée est déterminée par les mesures de solubilité ; la valeur de la deuxième dérivée est très voisine de 1 en solution diluée et peut éventuellement faire l'objet d'une mesure si une grande précision est nécessaire.

L'expression $s_2 - s_2^s$ mesure l'entropie partielle de dissolution de l'iode solide dans une solution saturée ; si nous fixons la température, à chaque solvant correspond un titre molaire de saturation x et une entropie partielle de dissolution $s_2 - s_2^s$.

Hildebrand passe ensuite aux entropies de dissolution à volume constant ; il effectue pour cela la correction déjà appliquée précédemment :

$$s_{2v} - s_{2p} = - \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)_1 \cdot v_2^e$$

Dans cette expression, l'indice 1 se rapporte au solvant et v_2^e est le volume molaire d'excès de l'iode dans la solution.

Or, l'entropie partielle de dissolution à volume constant se compose des termes suivants : entropie de fusion de l'iode à la température de mélange des

constituants, entropie partielle de mélange idéale et entropie d'excès de mélange de l'iode surfondu.

$$s_{2v} - S_2^s = S_f - R \cdot \ln x + s_{2v}^e$$

Si les solutions préparées avec les différents solvants sont régulières au sens de Hildebrand, l'entropie partielle de dissolution $s_{2v} - S_2^s$ doit varier linéairement avec $-R \cdot \ln x$.

Dans un diagramme présentant en ordonnée $s_{2v} - S_2^s$ et en abscisse $-R \cdot \ln x$, la pente de la droite représentative des solutions régulières doit être égale à l'unité et l'ordonnée à l'origine égale à la valeur de l'entropie de fusion de l'iode à la température de référence, soit environ 8,2 cal/mole d'après Kelley (54).

La figure 18, empruntée à l'ouvrage de Hildebrand (53), reproduit le diagramme ($s_{2v} - S_2^s$) vs $(-R \cdot \ln x)$ établi à la suite de l'étude de huit solutions. La température de référence est 25°C.

Les points relatifs à la dissolution à volume constant s'alignent bien selon une droite mais la pente de celle-ci est égale à 1,10 et son ordonnée à l'origine est de l'ordre de 9,1 cal/mole.

Si nous traçons la droite théorique représentative des solutions régulières, nous constatons que tous les points sont placés trop haut. En moyenne, l'écart est égal à 2 u. e.

Il faut en conclure que toutes les solutions d'iode étudiées présentent une entropie d'excès et qu'en fait, elles ne sont pas régulières au sens de Hildebrand.

Comme les corrections de compression font intervenir les volumes d'excès de l'iode dans les différents solvants, Smith et Walkley (55) invoquent l'imprécision de la valeur du volume molaire de l'iode surfondu pour expliquer la pente anormale de la droite expérimentale.

Cet argument ne nous semble pas suffisant.

En effet, d'après le diagramme (fig. 18), l'entropie partielle d'excès de l'iode est de l'ordre de 2 cal/mole dans le cas des solutions diluées. Les coefficients $(\alpha/\beta)_1$ des solvants étant tous voisins de 10 atm deg⁻¹, une erreur de 2 cal/mole sur l'entropie de compression :

$$s_{2p} - s_{2v} = \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)_1 \cdot v_2^e$$

impliquerait une erreur de 9 ml sur le volume molaire de l'iode surfondu, ce qui est très peu vraisemblable.

Notons que Hildebrand (56) utilise un volume molaire de 59 ml à 25°C. Cette valeur est en bon accord avec la valeur 59,6 ml que fournit l'expression de la densité de l'iode liquide en fonction de la température établie par Nayder (57) :

$$d = 3,94916 + 3,267 \cdot 10^{-3} \cdot (120 - t)$$

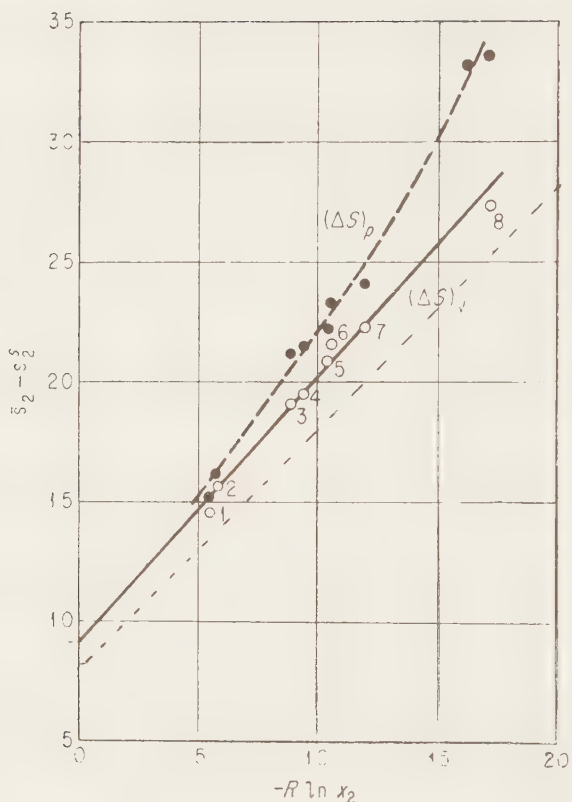


Fig. 18

Diagramme de l'entropie de dissolution de l'iode solide en fonction de l'entropie idéale calculée à partir de la solubilité dans les différents solvants. D'après l'ouvrage "Regular Solutions" de J.H. Hildebrand et R.L. Scott (53).

La solution de l'iode dans le tétrachlorure de carbone est représentée par le point n° 3.

Nous avons ajouté en pointillé la droite représentative des solutions régulières (pente 1,0 ; ordonnée à l'origine 8,2 cal/mole).

Les solutions d'iode ont retenu l'attention de Hildebrand parce que leur couleur permet très facilement de distinguer les solutions dans lesquelles il n'y a pas d'interaction entre le soluté et le solvant (solutions violettes ou "régulières") des solutions où il y a interaction (par solvation ou formation de complexes : solutions de couleur jaune, rouge ou brune).

Lorsqu'il entreprend par la suite l'étude théorique des solutions sans interaction, Hildebrand (58) admet que l'iode "possède suffisamment d'énergie de rotation dans les solutions violettes pour acquérir la symétrie sphérique et justifier l'application de la théorie quantitative" applicable aux solutions régulières. D'après notre expérience des solutions de brome, cette hypothèse est certainement fondée, mais elle n'implique pas que l'iode surfondu à 25°C qui sert de liquide de référence pour normer l'activité soit un liquide normal.

Il est tentant d'expliquer l'entropie d'excès de l'iode dans les solutions au moyen de l'hypothèse de la rotation gênée des molécules de l'iode surfondu.

La structure de l'iode liquide à la température ordinaire ne semble pas avoir été étudiée ; il est cependant facile de montrer que le volume molaire et la distance (59) des atomes d'iode dans la molécule sont incompatibles avec l'hypothèse de la libre rotation des molécules dans l'iode surfondu.

En admettant que la distance minimum des atomes d'iode appartenant à deux molécules différentes soit au moins égale à la distance intramoléculaire, c'est-à-dire 2,67 Å, nous pouvons calculer le volume minimum de la sphère de libre rotation d'une molécule. Au moyen de cette hypothèse très sévère, nous trouvons une valeur de 79,8 Å³.

L'empilement le plus compact conduit alors au volume molaire minimum de 64,9 ml au lieu de 59,6 ml.

Il est donc assez vraisemblable que l'iode surfondu n'est pas un liquide normal.

L'interprétation quantitative de l'entropie d'excès des solutions d'iode est néanmoins très délicate.

La valeur de l'entropie de fusion de l'iode, utilisée dans les calculs, est peu sûre ; sa détermination nécessite une longue extrapolation de la chaleur spécifique de l'iode liquide.

La comparaison des valeurs d'excès de l'entropie de vaporisation et de l'entropie de dilution infinie n'est pas moins hasardeuse. La valeur de l'entropie de fusion, certes, n'intervient plus ; en revanche, il est nécessaire de déterminer, encore par extrapolation, la pression saturante de l'iode surfondu. L'erreur aléatoire liée à cette extrapolation se traduit par une erreur d'environ 3 u.e. pour l'entropie d'excès de vaporisation et, par conséquent, pour la différence des entropies à comparer.

Les conclusions fondées sur la valeur du volume molaire de l'iode surfondu, bien que liées à une extrapolation, ne sont pas soumises à aléas.

En effet, déjà à la température de congélation, le volume molaire de l'iode liquide est inférieur au volume minimum de libre rotation ; l'écart ne peut que croître au fur et à mesure que s'abaisse la température.

Les solutions de l'iodure stannique

L'école de Hildebrand étudie également les solutions de l'iodure stannique (60). Les molécules de ce corps réalisent mieux la symétrie sphérique que l'iode. L'iodure stannique est de couleur orange et le spectre d'absorption de ses solutions permet, comme dans le cas des solutions d'iode, de déceler les cas de solvation ou de formation de complexes.

Les entropies de dissolution à volume constant varient linéairement avec l'entropie idéale calculée au moyen du titre de l'iodure stannique ; la pente de la droite expérimentale est bien égale à un et la valeur de l'ordonnée à l'origine, bien qu'un peu faible, est proche de celle de l'entropie de fusion de SnI_4 .

Le cas de la solution de l'iodure stannique dans le benzène est remarquable ; les auteurs constatent (60) que le point expérimental se place de façon rigoureuse sur la droite théorique ; l'étude spectrométrique montre cependant qu'il y a formation d'un complexe.

D'après ce que nous avons vu précédemment, l'explication de ce résultat un peu paradoxal pourrait être la suivante : la formation du complexe conduit bien à un terme entropique négatif mais comme la solution est très diluée, il y a mise en rotation des nombreuses molécules de solvant, c'est-à-dire de benzène, avoisinant chaque molécule de complexe ou d'iodure stannique et il en résulte une compensation entropique qui annule l'entropie d'excès.

Une explication analogue peut être apportée au cas de la solution de l'iodure stannique dans le toluène ; le point expérimental se place un peu au-dessous de la droite théorique. Les complexes formés par le benzène et le toluène avec l'iodure stannique étant vraisemblablement de la même force, les termes entropiques respectifs ont sans doute la même valeur ; en revanche, pour des raisons stériques, l'arrangement des molécules dans le toluène pur étant moins compact que celui des molécules dans le benzène pur, l'entropie de rotation dans le mélange iodure stannique-toluène n'est pas suffisante pour assurer la compensation et l'entropie d'excès résultante est négative.

Des mesures d'enthalpie d'excès (61) justifient cette interprétation ; Mathieson et Thiene trouvent pour les mélanges équi-molaires benzène-cyclohexane et toluène-cyclohexane, respectivement $H^e = 200$ cal/mole et $H^e = 146$ cal/mole.

Une discussion quantitative de ces interprétations n'est guère possible car le titre molaire de l'iodure stannique dans les solutions saturées est de l'ordre du centième et sa détermination est assez malaisée.

Autres exemples de systèmes présentant le phénomène de rotation

Les études consacrées aux systèmes présentant le phénomène de la rotation gênée sont peu nombreuses.

En 1939, Scatchard, Wood et Mochel (62) expliquent la valeur d'excès positive de l'entropie du système benzène-cyclohexane par la libération de la rotation du benzène en solution.

Après avoir étudié, au cours de la même année, le système benzène-tétrachlorure de carbone dont l'entropie d'excès est pratiquement nulle, ces auteurs reviennent sur leur interprétation (63) ; la formation du complexe benzène-tétrachlorure de carbone qui explique l'anomalie ne sera mise en évidence qu'en 1947 par des chercheurs russes (45).

En février 1947, S.E. Wood publie une étude dans laquelle il compare les valeurs d'excès des entropies de vaporisation et des entropies de mélange à dilution infinie des constituants de plusieurs systèmes. Très vraisemblablement, il n'a pas connaissance de la formation du complexe benzène-tétrachlorure de carbone, mais il reprend l'hypothèse des rotations libérées par effet de dilution et y ajoute celle d'une action d'orientation des molécules de tétrachlorure de carbone sur les molécules avoisinantes.

Au moyen de ces deux hypothèses, S.E. Wood interprète de façon qualitative les entropies d'excès à dilution infinie des constituants suivants : benzène, cyclohexane, tétrachlorure de carbone et méthanol dans leurs systèmes binaires (49).

En 1950, A. Münster adapte le modèle d'Ising à l'étude des mélanges binaires liquides ; d'après les hypothèses de base, les particules du solvant sont susceptibles de deux orientations.

Ce modèle est utilisé par Münster pour interpréter les propriétés du système benzène-cyclohexane. Nous l'avons mis en oeuvre pour le mélange brome-tétrachlorure de carbone dans le cours de ce chapitre. Nous ne connaissons pas d'autres systèmes dont on ait tenté d'expliquer les propriétés au moyen de ce modèle.

Pople, en 1953, imagine un modèle moins rudimentaire (64). Il tient compte de possibilités d'orientation plus générales mais ni la fonction de distribution des orientations, ni la variation de cette fonction avec la température ne peuvent plus être précisées et Pople n'établit pas les expressions des grandeurs thermodynamiques d'excès. Il peut toutefois montrer qu'aux effets d'interaction asymétrique (effets d'orientation) correspondent des termes d'excès de l'enthalpie libre G^e et de l'enthalpie TS^e sensiblement égaux. Pople constate que cette propriété est vérifiée, de façon approchée, par des solutions du benzène. Nous avons vu que les fonctions d'excès G^e et TS^e des mélanges brome-tétrachlorure de carbone sont pratiquement égales.

Le modèle de Pople, comme le précédent, ne semble pas avoir servi à d'autres études de systèmes que celles mentionnées ici.

Etude comparative des solutions de halogènes

Pour clore ce chapitre, nous donnons successivement les résultats d'une étude comparative des solutions des halogènes dans le tétrachlorure de carbone.

Cette étude est fondée sur une bibliographie d'articles nombreux mais tous fragmentaires (cryométrie, solubilité du gaz, etc...), nous avons constaté qu'en passant du chlore au brome puis à l'iode :

- 1) l'écart à l'idéalité croît ; il est toujours positif.
- 2) la température de démixtion théorique (calculée en faisant abstraction de l'apparition des phases solides) s'élève.
- 3) à la température de congélation de l'halogène, le rapport des solubilités du tétrachlorure de carbone dans la solution solide et dans la solution liquide décroît.

Le chloroforme a servi moins souvent de solvant que le tétrachlorure de carbone dans l'étude des halogènes ; cependant les résultats connus sont en accord avec les propriétés générales que nous venons d'énoncer.

Il est probable que l'état liquide des trois halogènes est un état partiellement ordonné.

Conclusion

Nous avons utilisé différents modèles pour interpréter les propriétés des mélanges brome-tétrachlorure de carbone ; notre système n'est conforme ni au modèle associé idéal, ni aux modèles de van Laar ou de Hildebrand.

L'hypothèse de l'état partiellement ordonné du brome liquide pur permet d'expliquer l'entropie d'excès positive des mélanges : la dissolution dans le tétrachlorure de carbone accroît la liberté de rotation des molécules de brome.

Les résultats d'études effectuées par d'autres auteurs sur la structure et la densité du brome liquide étayent l'hypothèse que nous utilisons ; il en est de même du résultat de notre calcul de l'excès d'entropie de vaporisation du brome liquide. Cette valeur d'excès est pratiquement égale à la valeur d'excès mesurée de l'entropie de mélange à dilution infinie.

Aucune des grandeurs d'excès, totales ou partielles, déterminées expérimentalement, n'est incompatible avec notre interprétation.

Le modèle de Münster qui tient compte de deux orientations des particules de symétrie axiale, reproduit qualitativement les grandeurs d'excès du système.

L'examen des résultats obtenus par Hildebrand et ses élèves au cours de l'étude des solutions violettes de l'iode montre que celles-ci ne sont pas strictement régulières au sens de Hildebrand et que leurs grandeurs d'excès sont susceptibles de la même interprétation que les grandeurs d'excès des solutions brome-tétrachlorure de carbone.

Des considérations sur la relation de Gibbs-Duhem montrent que l'accroissement de la rotation du constituant à symétrie axiale peut également se manifester dans les solutions concentrées. Cette propriété permet d'expliquer des anomalies relevées au cours de l'étude des solutions de l'iodure stannique dans le benzène et le toluène.

Les solutions des halogènes dans le tétrachlorure de carbone présentent des propriétés thermodynamiques variant de façon régulière lorsqu'on passe du chlore au brome, puis à l'iode ; c'est le cas de l'écart à l'idéalité, de la température de démixtion théorique et de la solubilité relative du tétrachlorure de carbone en phase solide et liquide.

L'état partiellement ordonné est sans doute commun au chlore, au brome, et à l'iode liquides.

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA FORMATION REVERSIBLE DE L'HYDRATE DE BROME

Introduction

Dans ce chapitre, nous appliquons les résultats obtenus sur les mélanges brome-tétrachlorure de carbone à l'étude de l'équilibre de formation de l'hydrate de brome, combinaison non-stoechiométrique qui a les propriétés d'un clathrate.

L'équilibre de formation de l'hydrate de brome a été étudié par J. Mülders. Cet auteur a mesuré à différentes températures, au moyen de manomètres à spirales de quartz, la pression totale au-dessus des mélanges brome-eau en équilibre avec les cristaux d'hydrate. La technique mise en oeuvre demande des manipulations très longues et délicates ; en effet, les équilibres vapeur-liquide-solide s'établissent très lentement et l'appareillage en verre comportant des manomètres à spirales s'accommode difficilement de dispositifs d'homogénéisation des phases en présence.

La mise en équilibre d'eau liquide et de solutions brome-tétrachlorure de carbone offre une possibilité d'étude indirecte, peut-être un peu moins précise mais beaucoup plus rapide, de la formation réversible de l'hydrate de brome.

Propriétés des clathrates ; cas des hydrates du brome et du tétrachlorure de carbone

L'hydrate de brome est un composé non-stoechiométrique ; c'est un produit d'occlusion, solide, cristallisé, qui présente les propriétés caractéristiques des clathrates.

Les molécules d'eau forment un édifice géant, géométriquement bien défini, dans lequel se trouvent des cavités de forme quasi-sphérique où se logent les molécules de l'élément occlus (dans le cas actuel les molécules de brome) ; une molécule, au plus, peut se loger dans chaque cavité.

Pour qu'un tel ensemble soit stable, plusieurs conditions doivent être satisfaites (65) :

a) il est nécessaire que les éléments constitutifs de l'édifice aient une grande affinité réciproque. Dans le cas des clathrates du type hydrate, les molécules d'eau sont reliées solidement par des ponts hydrogène.

b) l'affinité réciproque des particules à occlure doit être très faible.

c) l'affinité entre les particules occluses et les éléments constitutifs de l'édifice doit elle aussi être peu importante, nettement inférieure en tout cas à celle liant entre eux les éléments de l'édifice.

L'analyse aux rayons X a permis de distinguer deux types de structures dans le cas des clathrates formés par l'eau :

1° une première structure, dite structure I, est caractérisée par une maille cubique de 12 Å constituée par 46 molécules d'eau. Chaque maille comporte 8 cavités, dont 2 petites et 6 grandes.

2° la seconde structure, dite structure II, est caractérisée par une maille cubique de 17 Å formée par l'association de 136 molécules d'eau. On y trouve 16 petites et 8 grandes cavités.

A ces structures correspondent respectivement les formules de composition théorique : $A_2, B_6, 46 H_2O$ et $A_{16}, B_8, 136 H_2O$.

En fait, le produit occlus n'occupe jamais toutes les cavités. Ceci tient d'une part à la cinétique de formation de l'édifice, d'autre part, à des différences entre les dimensions des molécules enfermées et celles des cages.

Ainsi, des particules dont les dimensions excèdent quelque peu celles des cavités peuvent encore former un clathrate, mais le taux d'occupation des cavités est alors faible, et il l'est d'autant plus que les dimensions de la particule occluse sont plus grandes.

D'autre part, des particules trop petites, même si leur concentration est forte, sont incapables d'assurer la stabilité du clathrate.

En effet, et c'est là une propriété remarquable de ces composés, l'édifice complètement inoccupé est instable par rapport à l'élément constitutif pur pris dans les mêmes conditions de température et de pression. Par suite, des particules trop petites pour contribuer par un effet antagoniste de poussée à la rigidité de l'édifice, ne pourront pas former des ensembles stables.

Nous allons préciser les caractéristiques des deux structures (65). Nous avons noté :

z_o le nombre des atomes d'oxygène délimitant les cavités ;

d_{c-o} la distance en Angströms du centre de la cavité au centre des atomes d'oxygène ;

$d.l.$ le diamètre disponible, en Angströms, après déduction du rayon de l'atome d'oxygène.

La structure I. 46 molécules d'eau par maille.

Au centre et aux sommets de la maille cubique se trouvent les petites cavités formées par l'arrangement de 20 molécules d'eau en dodécaèdres à faces pentagonales ; 6 molécules de la maille, en reliant par des ponts ces cavités dodécaédriques, font apparaître les grandes cavités constituées par des polyèdres à 14 faces dont 2 sont des hexagones et 12 des pentagones (fig. 19).

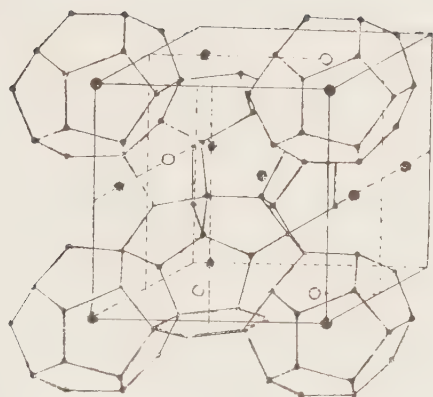


Fig. 19

Maille élémentaire de la structure I. (d'après Stackelberg et Müller (67)). Pour plus de clarté, seuls les éléments de la moitié avant de la maille ont été représentés. Les gros points marquent le centre des petites et des grandes cavités ; les points fins représentent les molécules d'eau.

Les autres caractéristiques de cette structure sont :

cavités	z_o	d_{c-o} Å	d.l. Å
2			
petites, à peu près sphériques	20	3,95	5,1
6			
grandes, légèrement ellipsoïdales	24	4,04 à 4,65	5,8

La structure II. 136 molécules d'eau par maille.

La description cristallographique détaillée de cette structure est très compliquée ; elle a été donnée par W.F. Clausson (66) et par M. Von Stackelberg et H.R. Müller (67). Les caractéristiques de cette structure sont :

cavités	z_o	d_{c-o} Å	d.l. Å
16 petites, dodécaèdres à faces pentagonales	20	3,77 à 3,95	5,0
8 grandes à peu près sphériques	28	4,73	6,7

D'après les sources mentionnées au chapitre V, le plus grand diamètre de la molécule de brome est d'environ 5,3 Å ; pour le tétrachlorure de carbone, il est voisin de 6,2 Å.

Le brome pourra donc occuper les grandes cavités de la structure I, mais les petites cavités resteront vacantes, ce que des études aux rayons X ont confirmé (67).

La molécule de tétrachlorure de carbone présente un encombrement trop important pour s'accommoder des grandes cavités de la structure I. En revanche, les grandes cavités de la structure II, à défaut des petites cavités, pourraient l'héberger facilement.

Le nombre relatif des petites cavités semble cependant trop élevé pour que la seule présence du tétrachlorure de carbone dans les grandes cavités puisse conférer une grande stabilité à la structure II.

D'après M. von Stackelberg et W. Meinhold (68), l'hydrate de tétrachlorure de carbone ne serait pas stable sans gaz de soutien occupant les petites cavités. Nous verrons qu'il n'est rien. En revanche, en présence d'air sous pression atmosphérique, le tétrachlorure de carbone forme un hydrate qui se décompose entre 0,85 et 1,5° C (69).

Etude de l'équilibre de formation de l'hydrate de brome

J. Mülders a mesuré les pressions totales de décomposition de l'hydrate au voisinage du point quadruple Q : eau saturée de brome-glace-vapeur-hydrate (v. fig. 20) en suivant les courbes monovariantes PQ : solution aqueuse-vapeur-hydrate et QR : glace-vapeur-hydrate.

Ces mesures permettent à leur auteur de déterminer les enthalpies de formation de l'hydrate de brome au cours des deux réactions :



Comme la différence de ces deux enthalpies est égale à l'enthalpie de formation de la glace à partir de l'eau liquide, J. Mülders en déduit le nombre de moles d'eau associées à une mole de brome et trouve ainsi, pour la composition de l'hydrate : Br₂, (8,47 ± 0,05) H₂O.

Nous avons là un des rares cas où l'on ait réussi à déterminer la composition exacte d'un clathrate de composé non gazeux.

J. Mülders a eu recours pour ses mesures à la technique très délicate des manomètres à spirale de quartz ; il était intéressant de tenter la détermination des pressions de dissociation du clathrate en mettant celui-ci en équilibre avec des solutions brome-tétrachlorure de carbone de composition connue.

Il suffit en effet de noter, pour chaque composition de ces solutions, la température de disparition des cristaux de clathrate. La température de dissociation de l'hydrate en présence de brome pur étant 5,81° C, nous pouvons utiliser

Equilibre $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$

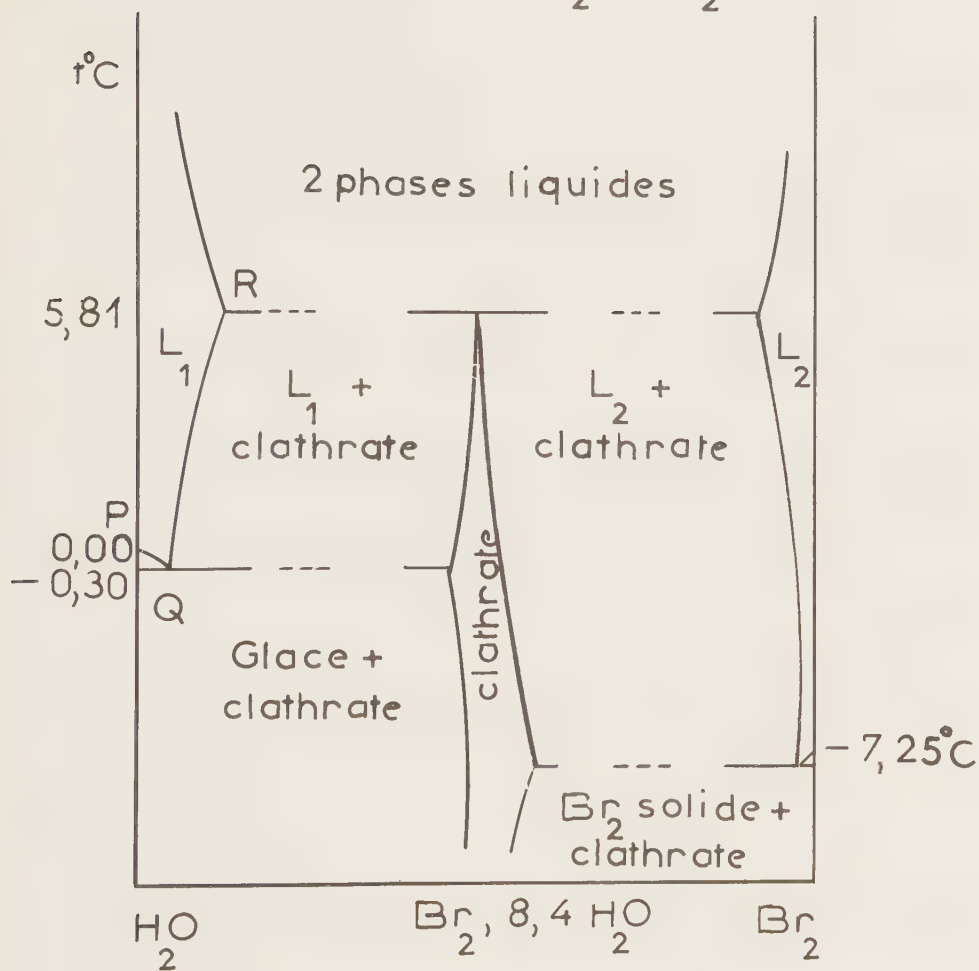


fig. 20

l'isotherme des activités à $-0,42^{\circ}\text{C}$ et la courbe des chaleurs de mélange pour calculer la pression d'équilibre du brome aux différentes températures.

Réalisation expérimentale

Après avoir purifié, par distillation sous vide, les trois constituants du système eau-brome-tétrachlorure de carbone, nous effectuons leur mélange en les faisant passer, en proportions déterminées, au moyen de nouvelles distillations, dans un tube de verre que nous scellons ensuite.

Nous refroidissons le mélange de quelques degrés au-dessous de zéro ce qui provoque la formation de glace ; tout en assurant l'homogénéisation des phases au moyen d'un dispositif d'agitation mécanique à secousses très efficace, nous laissons ensuite réchauffer le mélange dans un thermostat dont nous élevons lentement la température.

Lorsque nous interrompons l'agitation, il se sépare assez rapidement deux couches liquides ; celle du dessus est une solution aqueuse du brome, celle du dessous une solution de brome et de tétrachlorure de carbone.

Sur la solution aqueuse flotte le glaçon en voie de fusion ; quant aux cristaux d'hydrate, plus denses que l'eau, ils se réunissent en fines aiguilles de couleur jaune claire à l'interphase des deux solutions liquides. Aucune confusion n'est possible entre cristaux de glace et cristaux d'hydrate.

La remontée de la température doit être assez lente pour que le glaçon, malgré son inertie thermique, fonde entièrement avant que la température de décomposition des cristaux d'hydrate ne soit atteinte.

Dans ces conditions, après avoir fait disparaître la glace, nous pouvons observer à une certaine température l'équilibre des cristaux d'hydrate et de la solution de brome et de tétrachlorure de carbone. En abaissant un peu la température, nous développons rapidement de nouveaux cristaux, pulvérulents ; en élevant la température, nous résorbons les cristaux nouvellement formés.

Finalement, nous élevons prudemment la température pour faire disparaître l'hydrate progressivement.

Après avoir noté le point de fusion du dernier cristal, nous prélevons une partie de la solution de brome et de tétrachlorure de carbone et nous en effectuons l'analyse.

Le tableau VII reproduit les déterminations expérimentales et les termes du calcul de la pression partielle du brome à l'équilibre. Nous trouvons dans ce tableau, successivement :

- col. 1 : titre molaire x_2 en brome de la solution brome-tétrachlorure de carbone ;
- 2 : température en degré Celsius de décomposition du dernier cristal d'hydrate ;
 - 3 : logarithme du coefficient d'activité du brome à la concentration x_2 à $-0,42^{\circ}\text{C}$;

TABLEAU VII

x_2 (1)	$t^{\circ}\text{C}$ (2)	$(\log \gamma_2)_0$ (3)	$-\frac{d}{dt}(\log \gamma_2) \cdot 10^5$ (4)	Δt (5)	$-\Delta \log \gamma_2 \cdot 10^5$ (6)	$(\log \gamma_2)_t$ (7)	$(\log P_2)_t$ (8)	P_2 (9)	$P_{\text{tot.}}$ (10)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (11)	P_2^* (12)	$P_2^* \cdot P_2$ (13)	écart % (14)
0,925	5,14	0,00398	1,99	5,56	11	0,00387	1,93981	81,24	88,24	6,61	81,63	+ 0,39	+ 0,5
0,849	4,35	0,01493	7,81	4,77	37	0,01456	1,92289	73,53	79,25	6,25	73,00	- 0,53	- 0,7
0,740	3,51	0,03999	22,19	3,93	87	0,03912	1,90479	65,02	70,67	5,89	64,78	- 0,24	- 0,4
0,578	2,02	0,08994	54,30	2,44	132	0,08862	1,87239	52,86	57,70	5,30	52,40	- 0,46	- 0,9
0,492	1,08	0,12010	75,67	1,50	114	0,11896	1,85175	45,99	50,79	4,96	45,83	- 0,16	- 0,4
0,463	0,81	0,13074	83,47	1,23	103	0,12971	1,84579	43,71	48,97	4,86	44,11	+ 0,40	+ 0,9
0,459	0,66	0,13200	84,49	1,08	91	0,13109	1,84248	43,19	47,98	4,81	43,17	- 0,02	- 0,0

col. 4 : variation du terme précédent avec la température, d'après l'enthalpie partielle de mélange du brome ;

- 5 : différence entre la température t d'équilibre et la température de l'isotherme de référence $-0,42^{\circ}\text{C}$;
- 6 : terme correctif de $\log \gamma_2$;
- 7 : logarithme du coefficient d'activité du brome à $t^{\circ}\text{C}$;
- 8 : logarithme de la pression du brome pur à $t^{\circ}\text{C}$ d'après J. Mülders (7) ;
- 9 : pression partielle du brome au-dessus du système à $t^{\circ}\text{C}$ calculée à partir des éléments précédents ;
- 10 : pression totale au-dessus du système eau-brome d'après l'équation établie par J. Mülders (70) ;
$$\log p^{\text{mmHg}} = \frac{1319,459}{T} - 24,06139 + 76,42701 \cdot 10^{-3} \cdot T$$
- 11 : pression saturante de la vapeur d'eau à $t^{\circ}\text{C}$;
- 12 : par différence des termes 10 et 11, pression partielle du brome d'après les mesures de J. Mülders ;
- 13 : écart entre la pression partielle du brome d'après les mesures de J. Mülders et la pression fournie par nos mesures ;
- 14 : écart relatif, en pourcents, de la pression partielle du brome d'après les mesures de J. Mülders et de la pression fournie par nos mesures.

Nous voyons que les pressions partielles de brome déterminées au moyen des solutions brome-tétrachlorure de carbone sont très voisines de celles que nous calculons en retranchant des pressions totales de J. Mülders la pression saturante de l'eau à même température ; l'écart relatif moyen est égal à $0,5 \cdot 10^{-2}$.

Notons qu'une action chimique du brome sur l'eau n'est pas à craindre ; des travaux (71,72) ont montré que les équilibres ioniques que l'on pourrait envisager sont très peu importants et parfaitement négligeables.

Formation de l'hydrate du tétrachlorure de carbone

Pour l'interprétation de nos expériences, nous avons tout d'abord fait l'hypothèse que le tétrachlorure de carbone ne forme pas d'hydrate.

La figure 21 présente le diagramme : température de décomposition des cristaux en fonction du titre x_2 de la solution brome-tétrachlorure de carbone.

Nous constatons qu'entre $x_2 = 1$ et $x_2 = 0,45$ la courbe des températures de décomposition a bien l'allure que nous pouvions prévoir, mais que pour les titres en brome inférieurs à 0,45, la courbe remonte de façon régulière jusqu'à ce que nous atteignons le tétrachlorure de carbone pur.

Equilibre des cristaux d'hydrate

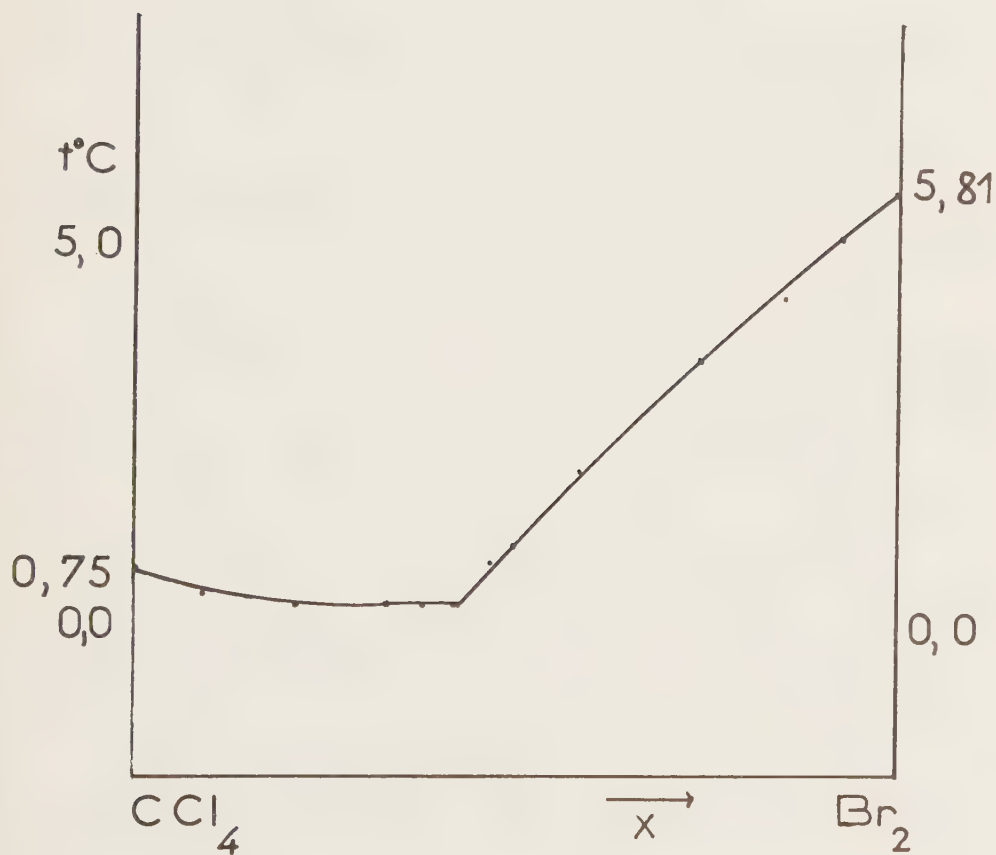


fig.21

Il se forme donc un hydrate de tétrachlorure de carbone et cela malgré le dégazage très poussé des constituants.

Une bibliographie approfondie ne nous a fourni que très peu d'indications sur cet hydrate. Nous avons trouvé la mention d'un point de fusion, soit $0,86^{\circ}\text{C}$, dans un article théorique général sur les clathrates (73) avec référence à une publication qu'il nous a été impossible de consulter (74).

Pour confirmer l'existence de cet hydrate en l'absence de gaz de soutien, nous avons refait quelques expériences avec des mélanges contenant uniquement de l'eau et du tétrachlorure de carbone très efficacement dégazés.

La décomposition de l'hydrate a été observée à $+0,75^{\circ}\text{C}$ et sa prise en masse dans la glace (point quadruple) à $-0,25^{\circ}\text{C}$.

L'intervalle restreint délimité par ces deux températures explique que pendant plus d'un siècle, la formation de l'hydrate de tétrachlorure de carbone ait pu passer inaperçue des chercheurs préparant des hydrates de gaz ou de liquides à partir de leurs seuls constituants.

Pour nous assurer de l'existence de ce clathrate dans un domaine de température plus étendu, nous avons empêché la formation de la glace en développant les cristaux en milieu aqueux sulfurique ; on peut ainsi observer le clathrate du tétrachlorure de carbone en équilibre avec la phase aqueuse liquide à des températures inférieures de plusieurs degrés à 0°C .

L'interprétation des expériences de mise en équilibre décrites plus haut ne semble pratiquement pas affectée par la formation de cet hydrate de tétrachlorure de carbone.

En effet, nous avons vu que l'hydrate formé par le brome a la structure I et celui du tétrachlorure de carbone la structure II.

Or, par des expériences (75) effectuées sur l'hydrate mixte du méthane et du propane, qui forment respectivement des hydrates de structure I et de structure II, van der Waals et Platteeuw ont montré que les deux structures ne sont que partiellement miscibles.

Comme l'hydrate formé par le tétrachlorure de carbone est fortement dissocié, il est peu probable que ses propriétés interviennent de façon importante dans celles de la phase solide dans le domaine des températures considérées.

Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la formation réversible de l'hydrate de brome en mettant celui-ci en équilibre avec des solutions de brome et de tétrachlorure de carbone.

Les pressions partielles de brome au-dessus de l'hydrate déterminées au moyen de cette technique sont en bon accord avec les valeurs que nous avons

calculées à partir des pressions totales mesurées par voie manométrique par J. Mülders.

Nos expériences ont confirmé la stabilité de l'hydrate formé par le tétrachlorure de carbone en l'absence de gaz de soutien.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude du système brome-tétrachlorure de carbone sont déterminées les fonctions thermodynamiques classiques des mélanges : enthalpie libre, enthalpie, entropie et volume de mélange.

De ces quatre grandeurs, seule la fonction volume de mélange était connue jusqu'ici.

Le système brome-tétrachlorure de carbone est pratiquement seul susceptible, à l'heure actuelle, de fournir des informations sur les propriétés thermodynamiques des halogènes en solution dans les solvants inertes ; aucune fonction thermodynamique s'étendant à l'ensemble du domaine des concentrations pour d'autres mélanges d'halogène ne semble connue.

Les valeurs d'excès de l'enthalpie libre, de l'enthalpie, de l'entropie et du volume de mélange sont toutes positives.

Le système forme un azéotrope dont la variation de la composition avec la température est conforme à la variation calculée à partir des enthalpies partielles de mélange ; les propriétés du système révèlent la tendance à la démixtion, mais celle-ci ne se manifeste pas sous pression atmosphérique. Au voisinage du point de fusion du brome, la solution liquide est en équilibre avec une solution solide.

L'hypothèse de l'association, même partielle, des molécules du brome liquide, ne permet pas d'expliquer les propriétés observées. Une méthode originale de mesure des pressions à faible concentration de brome utilisant le marquage au radiobrome-82, nous permet de le montrer ; le calcul des propriétés du modèle théorique de l'association idéale conduit au même résultat.

En revanche, l'idée de la libération de la rotation des molécules de brome au cours de la dilution avec un solvant inerte nous fournit une hypothèse qui n'est incompatible avec aucune des grandeurs mesurées.

Grâce à l'étude de la structure du brome liquide effectuée par Caglioti et Ricci, cette hypothèse trouve une base solide ; les données relatives à la densité et l'entropie de vaporisation en confirment la validité.

Les propriétés du brome en solution diluée reçoivent ainsi une interprétation satisfaisante.

Des considérations sur la relation de Gibbs-Duhem nous permettent de montrer l'existence d'un lien entre les valeurs des fonctions d'excès pour les solutions infiniment diluées de l'un et l'autre constituants. La propriété ainsi mise en évidence nous sert à expliquer les valeurs d'excès des solutions riches en brome et étaye l'interprétation moléculaire que nous en donnons.

L'examen des travaux de Hildebrand montre que les solutions violettes de l'iode ne sont pas régulières au sens où l'entend cet auteur ; l'écart à la régularité semble relever du même phénomène que l'écart à la régularité des solutions de brome dans le tétrachlorure de carbone.

En utilisant les études fragmentaires publiées par divers auteurs, nous donnons un aperçu des propriétés des solutions d'halogène dans les solvants inertes.

Les résultats de l'étude expérimentale du système brome-tétrachlorure de carbone sont ensuite appliqués à l'étude de la formation réversible de l'hydrate de brome par une technique de mise en équilibre de ces trois corps.

Les pressions partielles du brome au-dessus de son hydrate ainsi déterminées sont en bon accord avec les mesures manométriques de J. Mülders. Au cours de nos expériences, nous avons confirmé la stabilité de l'hydrate de tétrachlorure de carbone en l'absence de gaz de soutien.

BIBLIOGRAPHIE

On consultera avec intérêt l'ouvrage de M. DODE - "Bases fondamentales et applications de la thermodynamique chimique" 1956, SEDES, Paris, dont nous utilisons le plus souvent les notations.

- (1) H.J. Stern. Trans. Inst. Rubber Ind. T.26, p. 135-6, (1950).
- (2) H. Bauer. Ch. Zeitung. T.30, p. 192, (1906).
- (3) F. Grüss. Z. Elektrochem. T.29, p. 146, (1923).
- (4) A.A. Miller et J.E. Willard. J. chem. Phys. T.17, p. 172, (1949).
- (5) GMELIN'S Handbuch der Anorganischen Chemie. T.7, p. 152, (1926).
- (6) R. Vandoni. Mém. Serv. Chim. de l'Etat T.31, p. 83-6, (1944).
- (7) EM. J. Mülders. Thèse. Delft. (1937).
- (8) Nitta et Seki. J. Chem. Soc. Japan. T.64, p. 475-82, (1943).
- (9) Francis et Mc Glashan. Trans. Farad. Soc. T.51, p. 593, (1955).
- (10) D.L. Hildebrand et R.A. Mac Donald. J. phys. Chem. T.63, p. 1521, (1959).
- (11) Kobe, A. Kenneth et R. Emerson Lynn. Chem. Rev. T.52, p. 142-3, 320, (1953).
- (12) F.E. Scheffer et M. Voogd. Rec. Trav. Chim. T.45, p. 214, (1926).
- (13) E.A. Moolwyn-Hughes. Physical Chemistry. Pergamon Press. 2.édit. (1961) ; p. 699 relations 16 et 5 ; la relation 11 ne semble pas correcte.
- (14) J.E. Willard. J. phys. Chem. T.52, p. 585, (1948).
- (15) K. Frolich, E.J. Tauch, J. Hogan et A.A. Peer. Ind. Eng. Chem. T.23, p. 548-50, (1931).
- (16) F. Kriove et M. Mason. J. phys. Chem. T.60, p. 374, (1956).
- (17) Ch. Barthel et M. Dodé. Bull. Soc. Chim. France. p. 1312-4, (1954).
- (18) F. Kohlrausch. Praktische Physik. Teubner Verl. T.1, p. 254, (1943).
- (19) E. Baud. Bull. Soc. Chim. France. T.IV, 17, p. 329, (1915).
- (20) G. Scatchard, L. Ticknor, J. Goates et E. Mc Cartney. J. Amer. Chem. Soc. T.74, p. 3721, (1952).
- (21) G. Scatchard, Wood et Mochel. J. Phys. Chem. T.43, p. 119, (1939).
- (22) E.A. Moelwyn-Hughes. Physical. Chemistry. Pergamon Press. 2.édit. (1961) p. 695 avec référence à plusieurs publications.

- (23) S. Wood et J. Gray. J. Amer. Chem. Soc. T.74, p. 3730, (1952).
- (24) N. Andrews et A. Carlton. J. Amer. Chem. Soc. T.29, p. 688, (1907).
- (25) Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 2. édit. (1964) Vol. 3, p. 751.
- (26) G. Junghänel. Wiss. Zeitsch. Techn. Hochsch. KARL-MARX-STADT. 5. année, Fasc. 1 ; p. 15, (1963).
- (27) J. Sameshima et T. Hiramatsu. Bull. Chem. Soc. Japan. T.9, p. 260 - 2, (1934).
- (28) G. Rehage. Z. Naturforsch. T.10a, p. 300, (1955).
- (29) M. Wrewsky. J. Soc. Chim. Phys. Russe T.42, p.704-5, (1910).
Z. Phys. Chem. T.83, p. 553, 563 et 569. (1913).
- (30) Spicer et Krüger. J. Amer. Chem. Soc. T.72, p. 1855, (1950).
- (31) D.L. Hildebrand, Kramer, Mc Donald et Stuhl. J. Amer. Chem. Soc. T.80, p. 4129-31, (1958).
- (32) J.D'Ans et E.Lax. Taschenbuch. 3. édit., T.II, p. 1056, (1964).
- (33) P.A. De Maine. J. Chem. Phys. T.24, p. 1091, (1956).
M.M. De Maine. J. Mol. Spectr. T.4, p. 271, (1960).
- (34) J.H. Hildebrand. J. Amer. Chem. Soc. T. 51, p. 66, (1929).
- (35) G. Scatchard. Trans. Farad. Soc. T.33, p. 163, (1937).
- (36) R.L. Scott. J. Phys. Chem. T.64, p. 1241, (1960).
- (37) J.D'Ans et E.Lax. Taschenbuch. 2. édit. p. 768, (1949).
- (38) v. réf. (25) en prenant la page 752.
- (39) J.H. Hildebrand. J. Phys. Chem. T.64, p. 370, (1960).
- (40) A. Münster. Statistische Thermodynamik. Springer Verl. p. 804, (1956).
- (41) J.H. Hildebrand et R.L. Scott. Regular solutions. Prentice-Hall. (1962), p. 33, notes 22 a, b et c.
- (42) J.J. van Laar. Z. Phys. Chem. T.72, p. 723, (1910) ; T.83, p. 599, (1913).
- (43) J.J. van Laar et R. Lorenz. Z. Anorg. Allg. Chem. T.145, p. 239 ; T.146, p. 42, (1925).
- (44) R. Hagege. Thèse Paris 1961. Laboratoire de Chimie Thermodynamique. Centre d'Orsay. p. 44.

- (45) A.F. Kapustinski et S.I. Drakin. Izvestia Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk, p. 435, (1947) ; p. 233, (1950) ; Izvestia Sek. Fiz.-Khim. Anal., Inst. Obsschchei Neorgan. Khim. Akad. Nauk. SSSR T.19, p.256, (1959). d'après réf. (41), à la page 136. note S. De même : J.R. Goates, R.J. Sullivan et J.B. Ott. J. Phys. Chem. T.63, p. 589, (1959).
- (46) A.E. Gillam et R.A. Morton. Proc. Roy. Soc. T.124(A), p. 604, (1929) ; R.G. Aickin, N.S. Bayliss et A.L.G. Rees. Proc. Roy. Soc. T.169(A), p. 234, (1939).
- (47) G. Briegleb. Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer Verl. (1961) p. 165.
- (48) G. Caglioti et F.P. Ricci. Il Nuovo Cimento. T.24, p. 103, (1962).
- (49) S.E. Wood. J. Chem. Phys. T.15, p. 358, (1947).
- (50) H. Menke. Phys. Zeitsch. T.33, p. 593, (1932).
- (51) A. Münster. Z. Phys. Chem. T.196, p. 106, (1950).
- (52) v. réf. (41) à la page 22.
- (53) v. réf. (41) à la page 36.
- (54) Kelley. Bull. U.S. Bur. Mines. 476.
- (55) E.B. Smith et J. Walkey. Trans. Farad. Soc. T.56, p. 1276, (1960).
- (56) J.H. Hildebrand et R.L. Scott. The solubilities of non-electrolytes. 3. édit. Dover Public. Réimp. (1964). p. 450.
- (57) T. Nayder. Bull. Intern. Acad. Polonaise. Classe Sc. Math. Nat. p. 231, (1934) A. d'après Chem. Abstr. T.29, col. 976, (1935).
- (58) v. réf. (56) aux pages 272 et 449.
- (59) Pascal. Nouveau traité de chimie minérale. T. XVI, p. 457.
- (60) v. réf. (55) à la page 1279.
- (61) A.R. Mathieson et J.C. Thiene. J. Chem. Soc. p. 3708, (1956).
- (62) G. Scatchard, S.E. Wood et J.M. Mochel. J. Phys. Chem. T.43, p. 119, (1939).
- (63) G. Scatchard. S.E. Wood et J.M. Mochel. J. Amer. Chem. Soc. T.61, p. 3206, (1939).
- (64) J.A. Pople. Disc. Farad. Soc. T.15, p. 35, (1953).
- (65) J.H. vander Waals et J.C. Platteeuw. Adv. Chem. Physies T.2, p. 1-57 (1959).
- (66) W.F. Claussen. J. Chem. Phys. T.19, p. 1425, (1951).
- (67) M. von Stackelberg et H.R. Müller. Z. Elektrochem. T.58, p. 25, (1954).

- (68) M. von Stackelberg et W. Meinheld. Z. Elektrochem. T.58, p. 40, (1954).
- (69) Sampson et F. Blankenship. Proc. Oklahoma Acad. Sci. T.28, p. 112-3, (1948) ; d'après Chem. Abstr.
- (70) J. Mülders. Thèse. Delft (1937) p. 78, équation 15.
- (71) H.A. Liebhafsky. J. Amer. Chem. Soc. T.56, p. 1500-5, (1934).
- (72) Cl. Kelley et Tartar. J. Amer. Chem. Soc. T.78, p. 5752-6, (1956).
- (73) R.M. Barrer et W.I. Stuart. Proc. Roy. Soc. London. T.243 A, p. 183, (1958).
- (74) F. Blankenship. Final Report, Univ. Oklahoma, Research Inst. (1951).
- (75) v. réf. (65) à la page 46.

TABLE DES MATIERES

	Pages
AVANT-PROPOS	I
INTRODUCTION	1
I. DETERMINATIONS DES PRESSIONS PARTIELLES ET DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE.	
Principe des déterminations. Montage expérimental	5
Conduite des mesures	8
Dépouillement des mesures	10
Résultats : isotherme $-0,42^{\circ}\text{C}$	10
Résultats : isotherme $+19,90^{\circ}\text{C}$	18
Pente de la droite de Henry	19
Technique des mesures au moyen du radio-brome-82	24
Conclusion	26
II. DETERMINATION DES ENTHALPIES DE MELANGES.	
Principe des déterminations. Montage expérimental	29
Conduite des mesures	30
Dépouillement des mesures	32
Résultats	36
Détails du calcul du terme correctif de la vaporisation	38
Contrôle de la précision des mesures	39
Calcul de l'enthalpie d'excès à partir des isothermes $-0,42$ et $+19,90^{\circ}\text{C}$	40
Conclusion	41
III. DETERMINATION DES VOLUMES D'EXCES DES MELANGES	
Principe des déterminations	43
Résultats	46
IV. DEMIXTION, AZEOTROPIE ET SOLUTIONS SOLIDES DILUEES	
Conditions de démixtion du système	49
Influence de la température sur la composition azéotropique	50
Solution solide diluée du tétrachlorure de carbone dans le brome	53
Coefficient d'activité du tétrachlorure de carbone dans la solution solide	55
Conclusion	55

V. INTERPRETATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME.

Rappel des propriétés thermodynamiques du système	57
Utilisation des modèles. Le modèle associé idéal	59
Le modèle régulier de Hildebrand	61
Le modèle de van Laar	65
Propriétés du brome et du tétrachlorure de carbone susceptibles d'expliquer les propriétés du système	69
Possibilité de la formation d'un complexe	69
Hypothèse de l'état ordonné du brome liquide pur	70
Interprétation des propriétés du brome en solution diluée	71
Interprétation des propriétés du tétrachlorure de carbone en solution diluée	72
Compression isotherme et variation de l'entropie du mélange	73
Le modèle de A. Münster	74
Les solutions d'iode de Hildebrand et le système brome-tétrachlorure de carbone	75
Les solutions de l'iodure stannique	82
Autres exemples de libération de rotation par mélange	82
Etude comparative sommaire des solutions des halogènes	83
Conclusion	84

VI. ETUDE DE LA FORMATION REVERSIBLE DE L'HYDRATE DE BROME.

Introduction. Propriétés des clathrates. Cas des hydrates du brome et du tétrachlorure de carbone	87
Description des structures I et II	88
Etude de l'équilibre de formation de l'hydrate de brome	90
Résultats. Comparaison avec les résultats de J. Mülders	93
Etude sommaire de l'hydrate de tétrachlorure de carbone	94
Conclusion	96

CONCLUSION GENERALE.	99
----------------------	----

BIBLIOGRAPHIE.	101
----------------	-----

TABLE DES MATIERES.	105
---------------------	-----

Nom de l'Etudiant : BARTHEL, Charles

Nature de la Thèse : Thèse d'Etat

Titre de la Thèse : Etude thermodynamique du système brome-tétrachlorure
de carbone

Vu et Approuvé

Nancy le 14 Avril 1967

Le Doyen

J. AUBRY

Vu et Permis d'imprimer

Nancy le 17 Avril 1967

Le Recteur
Président du Conseil de
l'Université

P. IMBS

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

LES MELANGES DE GAZ REELS

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 29 Septembre 1967
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 325 Faculte des Sciences Editeur
4ème trimestre 1967

